

**Phosphazenbasierte Chelatkomplexe der
Seltenerdmetalle:
Spektroskopie, Struktur und katalytische Reaktivität
in nachhaltigen chemischen Prozessen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Noa Klara Hangaly

aus Haifa/Israel

Marburg/Lahn 2012

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 2009 bis September 2012 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180)
als Dissertation angenommen am: 20.09.2012.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2012.

Meiner Familie gewidmet

„It seems to be fairly certain that alkyl and aryl derivatives of scandium, yttrium, lanthanum and the rare earth elements either do not exist or have an existence so transitory that they cannot be isolated.“

*J. M. Birmingham, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. **1956**, 78, 42-44.*

I. Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die interessante und abwechslungsreiche Themenstellung, für die Begeisterung für mein Forschungsthema, die gute Betreuung, seine stets neuen Ideen und die Diskussionsbereitschaft. Zudem möchte ich mich dafür bedanken, dass Prof. Dr. Sundermeyer mir meine Stipendien ermöglicht hat und somit meine fachliche und persönliche Entwicklung gefördert hat.

Ich danke Prof. Dr. Stefanie Dehnen für die Übernahme des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Andreas Greiner und Prof. Dr. Bernhard Roling danke ich für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Ich danke der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes sowie für zahlreiche Veranstaltungen an denen ich neue Erfahrungen gesammelt, viele interessante Themen und nette Menschen kennengelernt habe.

Ich danke dem DAAD für die finanzielle Unterstützung meines Auslandsaufenthalts am Technion und für die finanzielle Unterstützung der Kongressreise nach Peking, China. Dem VFF danke ich für den Zuschuss zu meiner Teilnahme am JCF Frühjahrssymposium in Rostock.

Der Firma ROCKWOOD LITHIUM danke ich für die Spende von Lithiumorganylen; der Firma NEO PERFORMANCE MATERIALS für die Spende von Seltenerdmetalloxiden. Zudem gaben mir interessante Diskussionen einen aufschlussreichen Einblick in die Industrie.

Ein großer Dank geht an meine Oma Gisela Hübel für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie vieler Protokolle während meines Studiums und der Diplomarbeit. Silas Böttger, Lars Finger, Paul Kübler, Fabian Schröder und Julius Kögel danke ich für das unermüdliche Korrekturlesen der Arbeit sowie für viele kritische und hilfreiche Anmerkungen und Hinweise. Dr. Elisabeth Seikel, Ruth Hangaly und Dr. Oliver Thomas danke ich für die große Hilfe bei meinen Veröffentlichungen. Dr. Michael Elfferding danke ich für die Unterstützung bei meinen Stipendienanträgen sowie die große Hilfe während meiner Diplomarbeit und zu Anfang meiner Promotion.

Den Bachelorabsolventen Simon Helmstetter, Hendrik Reuter und Nicolas Frank, den Vertiefungsstudenten Barbara Mertins, Philipp Röse, Christoph Partes und Ziyin Fan und den Masterpraktikanten Lena Kuhne, Silke Santner, Mathis Rink und Michael Seefeldt danke ich für die Begeisterung und das Engagement für mein Projekt sowie für ihre zu dieser Arbeit geleisteten Beiträge.

Den Serviceabteilungen der Philipps-Universität Marburg danke ich für die großartige Arbeit, die sie leisten. Spezieller Dank gebührt der NMR-Abteilung für die vielen Messungen zu meiner Arbeit und das stets offene Ohr für Fragen. Ein besonderer Dank gilt auch der Kristallographieabteilung. Für das Lösen der Kristalle und deren Vorbereitung für Veröffentlichungen danke ich Herrn Dr. Klaus Harms, Dr. Michael Elfferding und Lars H. Finger. Mein Dank gebührt auch der Elementaranalytik für die zahlreichen durchgeführten Analysen und Kathrin Bubel für die Durchführung der GPC-Messungen. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Andreas Greiner und Prof. Dr. Seema Agarwal für die Diskussionsbereitschaft und Hilfestellungen in Bezug auf Polymersynthese und -analytik bedanken.

Zudem möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Assistenten im Fortgeschrittenen Praktikum für eine schöne Zusammenarbeit bedanken.

Dr. Nina Hillesheim, Dr. Elisabeth Seikel und Michaela Grau danke ich für die Unterstützung während der gesamten Promotion, sowie die tolle Freundschaft.

Schließlich möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft im Labor sowie für tolle Freizeitaktivitäten wie Grillabende, Kanutouren und Fussballspiele bedanken. Besonderer Dank gebührt Frau Irene Barth, die uns den Laboralltag durch ihre Organisation erleichterte.

Dr. Alexander Wilbuer, Boris Neuwald, Christoph Klotz, Dr. Felix Gärtner, Felix Weiher, Johannes Steffen, Dr. Martin Schraub, Michaela Grau, Michal Raviv, Neta Tenenbaum, Stephanie Jung, Thomas Ostapowicz und Dr. Wolfgang Große danke ich für die langjährigen Freundschaften und die immer wieder stattfindenden Treffen in kürzeren oder längeren Abständen, die mir viel Spaß bereiten.

Sören Pruß, meinen Eltern und meinen drei Schwestern möchte ich für die unglaubliche Unterstützung und den Glauben an mich sowohl während meines Studiums als auch während meiner Promotion und für das Verständnis auch in stressigen Zeiten danken.

II. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Phosphazenbasierte Chelatkomplexe der Seltenerdmetalle:

Spektroskopie, Struktur und katalytische Reaktivität in nachhaltigen chemischen Prozessen

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

III. Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel

N. K. Hangaly, Z. Jian, A. R. Petrov, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, D. Cui, "Reactivity of CpPN Constrained Geometry Complexes of Rare-Earth Metal Alkyls", *Artikel in Arbeit*

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, „Tetrahydropentalenylphosphazene Constrained Geometry Complexes of Rare-Earth Metal Alkyls“, *Artikel eingereicht*

Z. Jian, N. K. Hangaly, W. Rong, Z. Mou, D. Liu, S. Li, A. A. Trifonov, J. Sundermeyer, D. Cui, "Yttrium Hydride Complex Bearing CpPN/amidinate Heteroleptic Ligands: Synthesis, Structure, and Reactivity", *Organometallics* **2012**, *31*, 4579-4587

Z. Jian, A. R. Petrov, N. K. Hangaly, S. Li, K. A. Rufanov, K. Harms, W. Rong, Z. Mou, J. Sundermeyer, D. Cui, "Phosphazene Functionalized Cyclopentadienyl and Its Derivatives Ligated Rare-earth Metal Alkyl Complexes: Synthesis, Structures and Catalysis on Ethylene Polymerization", *Organometallics*, **2012**, *31*, 4267-4282

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, K. A. Rufanov, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, „Cyclopentadienylphosphazene (CpPN) Complexes of Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization and Hydroamination Catalysis“, *Organometallics*, **2011**, *30*, 4544-4554

A. R. Petrov, K. A. Rufanov, N. K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, „Air-stable Helical Bis(cyclopentadienylphosphazene) Complexes of Divalent Ytterbium“, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199

Vorträge

N. K. Hangaly, „Der moderne Goldrausch: Seltenerdmetalle!“, *Vortrag zur und um die Promotionsarbeit*, Doktorandenforum Natur, Studienstiftung des deutschen Volkes, Berlin, Juni **2011**

N. K. Hangaly, „CpPN Constrained Geometry Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Characterization and Reactivity“, *Vortrag (Englisch)*, XXII. Tage der Selten Erden - Terrae Rarae, Bayreuth, Oktober **2010**

N. K. Hangaly, „Cyclopentadienylphosphazene-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle und ihre Reaktivität“, *Vortrag im Rahmen des Seminars zur aktuellen Forschung in der Anorganischen Chemie*, Philipps-Universität Marburg, November **2009**

Poster

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, M. Elfferding, J. Sundermeyer, "CpPN Constrained Geometry Complexes of Rare-Earth Metals – Synthesis, Characterization and Catalytic Activity", *JCF-Frühjahrsymposium*, Rostock, 18.03.2012-21.03.2012. Förderung der Kongressreise durch den Verein der Freunde und Förderer des JungChemikerForums Deutschland e.V.

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, S. Helmstetter, M. Elfferding, J. Sundermeyer, "CpPN Constrained Geometry Complexes of Rare-Earth Metals: Reactivity Towards Various Substrates", *XXIII. Tage der Selten Erden - Terrae Rarae*, Bayreuth, 06.10.2010-08.10.2010

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, S. Helmstetter, M. Elfferding, J. Sundermeyer, "CpPN Constrained Geometry Complexes of Rare Earth Metals: Reactivity Towards Various Substrates", *The 6th International Conference on Rare Earth Development and Applications*, Peking, China, 02.08.2010-06.08.2010. Förderung der Kongressreise durch den deutschen akademischen Austauschdienst (DAAD)

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, M. Elfferding, J. Sundermeyer, "Cyclopentadienyl-phosphazene Complexes of Rare Earth Metals", *7th International Conference on f-Elements*, Köln, 23.08.2009-26.08.2009

N. K. Hangaly, A. R. Petrov, M. Elfferding, J. Sundermeyer, "Cyclopentadienyl-phosphazene Complexes of Rare Earth Metals", *XXI. Tage der Selten Erden - Terrae Rarae*, Bochum, 04.12.2008-06.12.2008

IV. Weitere Veröffentlichungen zu früheren Arbeiten

Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel

A. Hoffman, Sh. Michaelson, R. Akhvlediani, N. K. Hangaly, S. Gsell, R. Brescia, M. Schreck, B. Stritzker, J.-C. Arnault, S. Saada, „Comparison of diamond bias enhanced nucleation on Ir and 3C-SiC: A high resolution electron energy loss spectroscopy study“, *Phys. Status Solidi A* **2009**, 206, 1972-1977

J.-C. Arnault, S. Saada, Sh. Michaelson, N. K. Hangaly, R. Akhvlediani, A. Hoffman, „Bias enhanced diamond nucleation onto 3C-SiC(100) surfaces studied by high resolution X-ray photoelectron and high resolution electron energy loss spectroscopies“, *Diamond and Related Materials* **2008**, 17, 377-382

Poster

A. Hoffman, Sh. Michaelson, R. Akhvlediani, N. K. Hangaly, S. Gsell, R. Brescia, M. Schreck, B. Stritzker, J.-C. Arnault, S. Saada, „Comparison of Bias Enhanced Nucleation on Ir and β -SiC: a High Resolution Energy Loss Spectroscopy study“, *Hasselt Diamond Workshop 2009 SBDD XIV*, Hasselt, Belgium, 02.03.2009-04.03.2009

V. Verzeichnis der Abkürzungen

Ad	1-Adamantyl-
Abk.	Abkürzung
Bn	Benzyl-
BuLi	Butyllithium
Bu ₂ O	Di- <i>n</i> -butylether
bzgl.	bezüglich
CG	<i>constrained geometry</i>
CGC	<i>constrained geometry catalyst</i>
CGCs	<i>constrained geometry catalysts</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cp	Cyclopentadienylderivat C ₅ R ₅ , R = R ¹ R ² R ³ R ⁴ R ⁵
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-, C ₅ Me ₅
Cp [#]	Tetramethylcyclopentadiendiyl-, C ₅ Me ₄ -
Cp ^{Bu}	<i>tert</i> -Butylcyclopentadiendiyl-, C ₅ H ₃ /Bu-
Cp TM	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-pentalen-5-yl
Cp _{zentr}	Zentroid des Cyclopentadienyl-Systems
Cp ^H	Cyclopentadiendiyl-, C ₅ H ₄ -
CpPN	Cyclopentadienylphosphazen-
CpSiN	Cyclopentadienylsilylamido-
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dip	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl-
dmba	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin, orthometallierter Ligand
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin
DME	Dimethoxyethan
dme	koordiniertes Dimethoxyethan
Et ₂ O	Diethylether
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
eq	<i>equivalent</i> , Äquivalente
EtOH	Ethanol
exc.	Überschuss
Fa.	Firma
Flu	Fluorenylderivat-
Flv	Fulven
Flv'PPh ₂	(1,2-Dihydro-1,1,3-trimethylpentalen-5-yl)-diphenylphosphin
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
i. d. R.	in der Regel
Ind	Indenylderivat-
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
Ln	Die Elemente der Seltenerdmetalle
M	Metall

<i>m</i> -	<i>meta</i> -
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-
MeLi	Methylolithium
MeOH	Methanol
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ -
MMA	Methylmethacrylat
MW	<i>molecular weight</i>
NPN	Iminophosphonamido-
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
<i>p</i> -	<i>para</i> -
p.a.	<i>pro analysi</i>
Ph	Phenyl-
PhLi	Phenyllithium
PCL	Poly- ϵ -caprolacton
PLA	Polylactid
ppm	<i>parts per million</i>
SEM	Seltenerdmetall(e)
Sdp.	Siedepunkt
s. u.	siehe unten
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> BuOH	<i>tert</i> -Butanol
THF	Tetrahydrofuran
thf	koordiniertes Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
thp	Tetrahydropyran-Ligand
TMS	Tetramethylsilan
TOF	<i>turnover frequency</i>
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
R	Rest
ROP	ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
WCA	<i>weakly coordinating anion</i>
X	Halogenid

Die im experimentellen Teil verwendeten spektroskopischen Abkürzungen sind in Abschnitt 7.4 aufgeführt, die im kristallographischen Anhang in Abschnitt 10.2.

Formatierungskonventionen und Erläuterungen

In dieser Arbeit primär thematisierte Verbindungen werden mit **1**, **2**, **3**... dargestellt (siehe VII. Verzeichnis der Verbindungen).

Fremdsprachige-Begriffe werden *kursiv* geschrieben, Personen und Firmen in KAPITÄLCHEN.

Literaturstellen werden als hochgestellte Ziffer^{1,2,3...} dargestellt, Fussnoten und Tabellenfussnoten als hochgestellte kleine Buchstaben.^{a,b,c...}

Der Termus Seltenerdmetalle (im Text abgekürzt: SEM) wird für die Elemente der dritten Gruppe (Sc, Y, La) sowie die Lanthanoide (Ce-Lu) verwendet. Diese Elemente werden als Gruppensymbol mit Ln abgekürzt.

Lösungsmittel, die an ein Metallzentrum koordinieren, werden mit Kleinbuchstaben beschrieben (z. B. thf, py, tht, dme).

Für Komplexverbindungen, in denen definitionsgemäß ein Zentralatom von mehr Liganden umgeben ist, als es der Oxidationsstufe des Zentralatoms entspricht, werden gemäß IUPAC-Regeln eckige Klammern verwendet (z. B. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_2]$, vgl. ScCl_3).

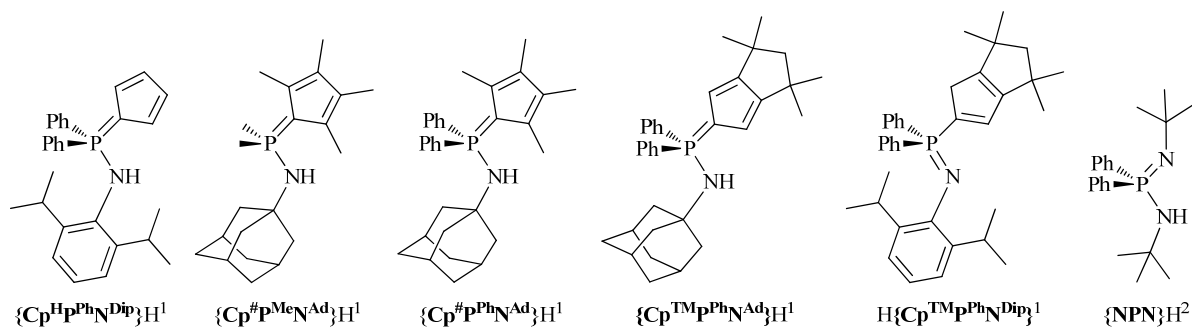
Homoleptische SEM-Verbindungen enthalten drei identische Liganden. Verbindungen, die Donor-Solvensmoleküle (L) als einzigen zusätzlichen Ligand besitzen werden ebenfalls in dieser Arbeit homoleptisch genannt (z. B. $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$).

VI. Verzeichnis der Verbindungen

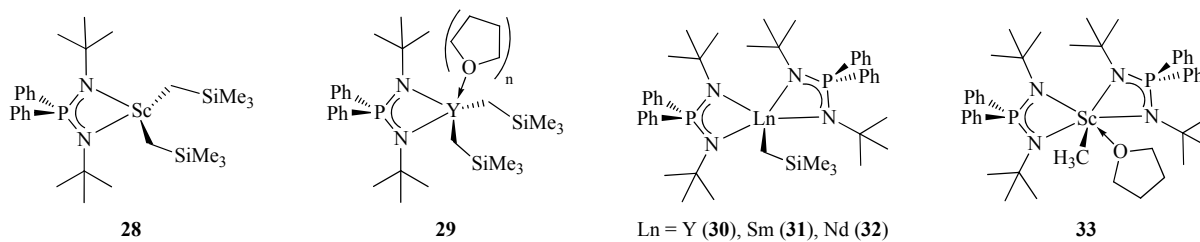
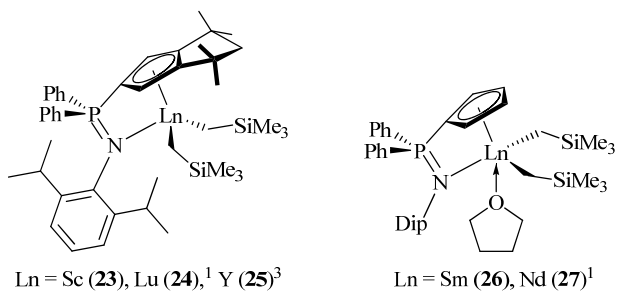
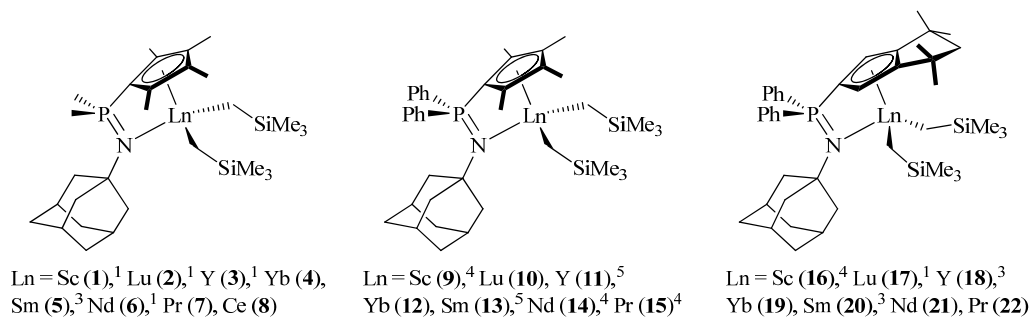
SEM-Präkursoren



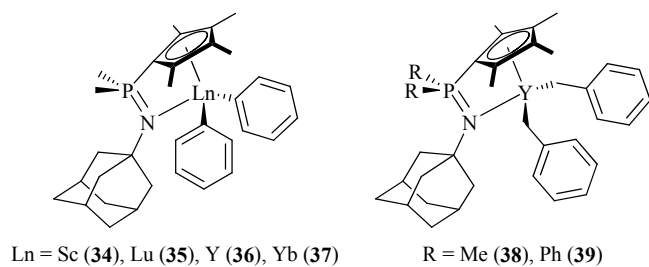
Liganden



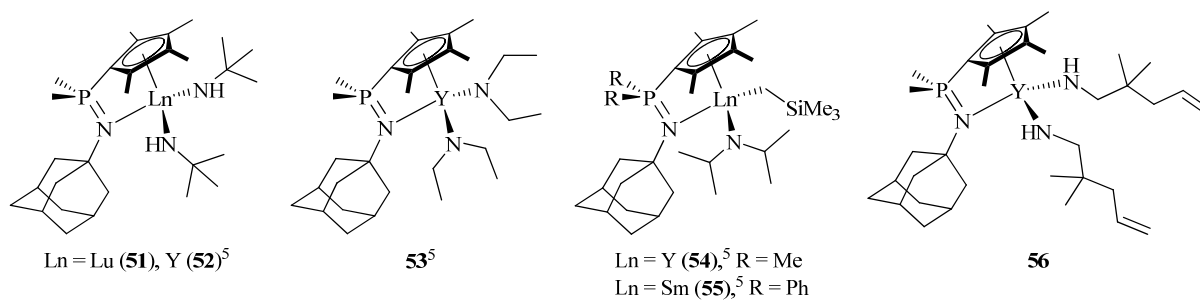
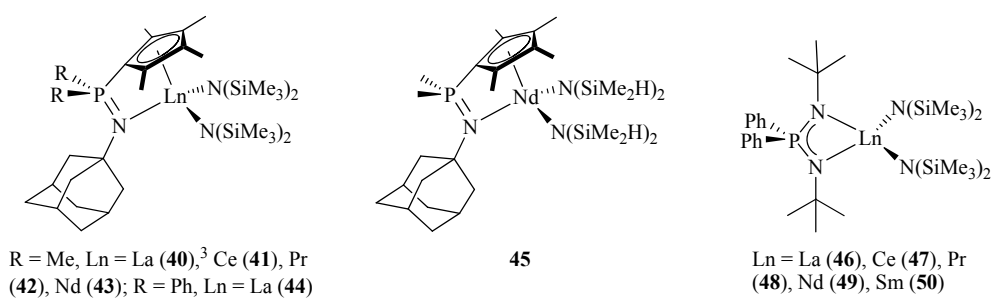
SEM-Alkylkomplexe



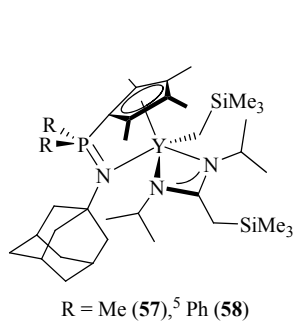
SEM-Phenyl- und Benzylkomplexe



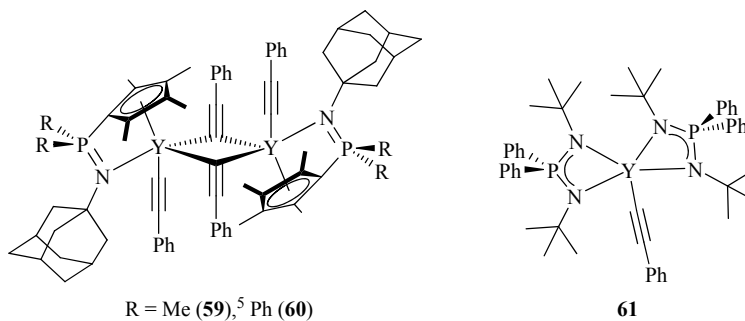
SEM-Amidokomplexe



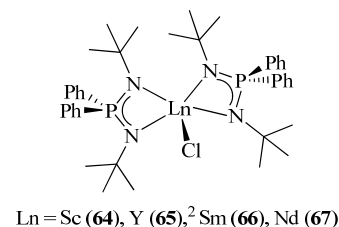
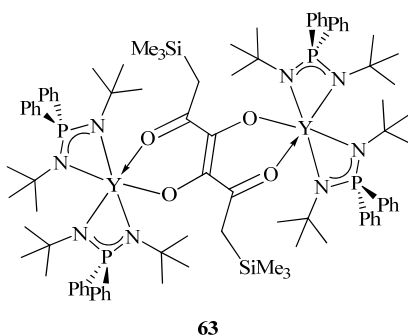
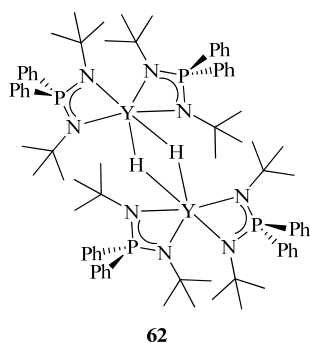
SEM-Amidinato-Alkyl-Komplexe



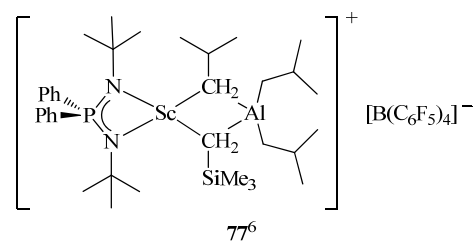
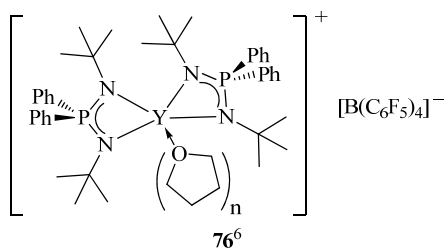
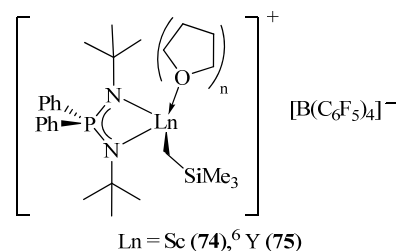
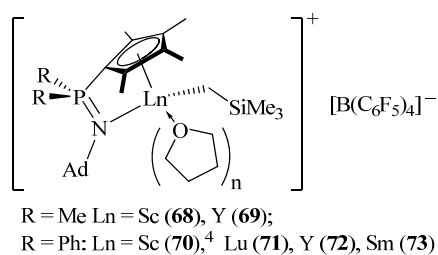
SEM-Alkynylkomplexe



Weitere SEM-Komplexe



Kationische SEM-Komplexe



Die mit Referenzen versehenen Verbindungen wurden in folgende Arbeiten erstmalig dargestellt:

- (1) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (2) K. A. Rufanov, M. V. Lomonosov State University of Moscow, *persönliche Mitteilungen*.
- (3) N. K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (4) H. Reuter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (5) S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (6) N. Frank, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.

VII. Inhaltsverzeichnis

I.	DANKSAGUNG.....	I
II.	ERKLÄRUNG.....	III
III.	BEREITS VERÖFFENTLICHTE TEILE DIESER ARBEIT	IV
IV.	WEITERE VERÖFFENTLICHUNGEN ZU FRÜHEREN ARBEITEN	V
V.	VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	VI
VI.	VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN	IX
VII.	INHALTSVERZEICHNIS	XII

1	ALLGEMEINE EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
2	LIGANDEN UND HALOGENIDE.....	21
3	SEM-ALKYLKOMPLEXE.....	43
4	SEM-PHENYL- UND BENZYLKOMPLEXE	89
5	SEM-AMIDOKOMPLEXE UND HYDROAMINIERUNGSKATALYSE.....	107
6	REAKTIVITÄT DER SEM-ALKYLE UND POLYMERISATIONSKATALYSE	147
7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	201
8	ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG	279
9	GENERAL SUMMARY	287
10	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG.....	295

Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis findet sich jeweils auf den ersten Seiten jedes Kapitels.

1 ALLGEMEINE EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

1.1 Inhaltsverzeichnis

1	ALLGEMEINE EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
1.1	Inhaltsverzeichnis.....	1
1.2	Allgemeine Einleitung.....	3
1.2.1	Die Seltenerdmetalle, Anwendung und aktueller Kontext.....	3
	Elektronische Eigenschaften und vergleichende Betrachtung.....	5
1.2.2	Cyclopentadienylphosphazen- <i>Constrained-Geometry</i> -Komplexe.....	6
1.2.3	Iminophosphonamido-Komplexe	9
1.2.4	Synthese von Organolanthanoid-Komplexen.....	11
1.2.5	NMR-Spektroskopie der Seltenerdmetallkomplexe.....	12
1.3	Allgemeine Aufgabenstellung	14
1.4	Literaturverzeichnis.....	15

1 ALLGEMEINE EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

1.2 Allgemeine Einleitung

1.2.1 Die Seltenerdmetalle, Anwendung und aktueller Kontext

Unter den Seltenerdmetallen (SEM, Ln) werden die Elemente der Gruppe 3 und der Lanthanoide zusammengefasst. Diese 17 Elemente stellen somit die größte Untergruppe im Periodensystem der Elemente dar. Die Gruppierung ist sinnvoll, da diese Elemente eine ausgesprochen ähnliche Chemie zeigen, in der die Oxidationsstufe +III dominiert. Die SEM treten keinesfalls so selten auf, wie es ihr Name vermuten lässt. So tritt Cer als das am weitesten verbreitete Element dieser Gruppe in einer Konzentration von 60 ppm in der Erdkruste auf, was ungefähr dem Vorkommen von Nickel (56 ppm) entspricht. Das am seltensten auftretende SEM Thulium (0.30 ppm) ist immer noch deutlich häufiger in der Erdkruste zu finden, als die Edelmetalle Silber (0.07 ppm), Gold (0.0025 ppm) oder Platin (0.0004 ppm).¹ Der Name ist historisch bedingt. Die erst als „Seltene Erden“ bezeichnete Gruppe umfasste ursprünglich die sehr spät entdeckten und daher als selten angenommen, natürlich vorkommenden, schwer trennbaren Oxide (Erden), mit ungewohnten chemischen Eigenschaften.²

Das Design und die Untersuchung metallorganischer SEM-Komplexverbindungen sind seit der Entdeckung der hohen katalytischen Aktivität, die eine Vielzahl dieser Verbindungen besitzt, ins Zentrum des Interesses gerückt. SEM-Komplexe sind in der Lage, zahlreiche Reaktionstypen zu katalysieren. Dazu gehören unter anderem die Addition von Element-Wasserstoff-Bindungen an C=C-Doppelbindungen wie die katalytische Hydrierung,³ die Hydroaminierung (Kapitel 4.2.5), die Hydrophosphanierung,⁴ die Hydrosilylierung⁵ und die Hydroborierung.⁶ Weiterhin finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele für die Polymerisation sowohl unpolarer⁷ als auch polarer Olefine, wie z. B. 1,3-Diene (Kapitel 6.2.5) und Methylmethacrylat (Kapitel 6.2.7), sowie für die Katalyse der ringöffnenden Polymerisation (ROP) zyklischer Ester (Kapitel 6.2.8). Darüber hinaus finden sich Berichte über SEM-Verbindungen, die in der Lage sind TISHCHENKO-Reaktionen⁸ sowie eine Reihe von Insertionsreaktionen⁹ zu katalysieren.

Die industriellen Produkte der SEM sind hauptsächlich in den Bereichen Optik, Leuchtmittel und Magnetismus zu finden. Einige der Anwendungen, in denen SEM ihre Verwendung finden, sollen im Folgenden aufgezählt werden:

- Leuchtfarbstoffe^{10,11} in LED-Lampen (Gd, Eu),¹² Plasma- und LCD-Bildschirme (Ce, Eu, Y) für Fernseher, Computer und moderne Handys
- leistungsstarke NiMH-Batterien: Elektroautos (La, Ce; Abb. 1)

- kraftvolle SmCo- oder NdFeB-Permanentmagneten,¹³ die das Gewicht und die Größe von Elektromotoren stark verringern können: Vielzahl an elektronischen Geräten wie Festplatten, Lautsprecher, Computerchips und in Generatoren für Turbinen, wie z. B. in modernen Windkraftturbinen
- Stahlherstellung (Y, Sc), Regelstäbe in Kernreaktoren (Eu, Sm, Dy, Gd)¹⁴
- Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (Gd)¹⁵
- Katalysatortechnik: Abgassysteme, Cracken von Erdöl (Ceriterden auf synthetischen Zeolithen)¹⁴
- Gläser, Keramiken und Poliermittel¹⁶
- Euroscheine: leuchtende Farben unter UV-Licht (Eu²⁺- und Eu³⁺-Verbindungen).

Abb. 1: Seltenerdmetalle im modernen Fahrzeugbau.¹⁷

Als Konsequenz des starken Zuwachses der Anwendungsbereiche der SEM, ist der globale Bedarf enorm angestiegen und die SEM sind auf dem Weltmarkt entsprechend begehrt. Reserven der Mineralien sind in großen Teilen der Welt vorhanden, doch sind diese nur selten in einer konzentrierten und ökonomisch förderungswürdigen Form zu finden. Zudem führt die chemische und kristallchemische Verwandtschaft der SEM untereinander zu einer mineralogischen Vergesellschaftung.¹⁴ Die Trennung und Aufbereitung¹⁸ ist immer noch aufwändig, umweltbelastend und sehr kostspielig. Erst Ende der 1950er Jahre wurden die notwendigen Methoden entwickelt, um diese Metalle gut trennen zu können. Die Produktion fing damals in Südafrika und Indien an, später wurde eine große Mine in den USA eröffnet. In den 1980er Jahren begann China große Mengen SEM zu fördern und diese zu sehr günstigen Preisen anzubieten. In Folge dessen schlossen viele Minen und China erreichte in 2010 eine Monopolstellung mit 97% der globalen Produktion von SEM. In den vergangenen Jahren hat China die Ausfuhrquoten dieser Hochleistungsmetalle immer wieder stark gesenkt (z. B. seit Ende 2009 über eine Dauer von etwa 1 ½ Jahre um 75%). Als Grund wurden der gestiegene Bedarf im eigenen Land und wachsende Bedenken wegen Umweltschäden bei der Förderung der Erze angeführt. Die auf die Metalle angewiesene Industrie im Ausland wirft der Regierung in Peking jedoch vor, auf diese Weise der heimischen Industrie Vorteile zu verschaffen, ausländische Unternehmen ins Land zu locken und höhere Preise auf dem Weltmarkt durchzusetzen. Tatsächlich stiegen die Preise der SEM extrem an, so lag z. B. der Kilopreis für Dysprosium 2003 bei 14\$, Mitte 2011 bereits bei 287\$.¹⁹ Als Reaktion auf die restriktive chinesische Exportpolitik versuchen nun andere Staaten, selbst wieder SEM zu fördern und stillgelegte SEM-Minen wieder in Betrieb zu nehmen. Wegen der damit verbundenen Umweltprobleme ist dies nur langsam möglich; derzeit kontrolliert China noch immer rund 90% der Weltproduktion. Diese Tatsachen dokumentieren zahlreiche Medienberichte der letzten zwei Jahre.^{20,21}

Ob Flachbildschirme, Smartphones, Energiesparlampen oder Elektroautos, SEM sind aus der heutigen Hochtechnologie nicht mehr wegzudenken. Die aktuellen Ereignisse verdeutlichen die Bedeutung der SEM in unserem alltäglichen Leben und fordern wissenschaftlichen Einsatz in der Optimierung der Gewinnung und in Ansätzen zum Recycling, um das volle Potential dieser Hochleistungsmetalle auszuschöpfen.²²

Elektronische Eigenschaften und vergleichende Betrachtung

Die Lanthanoid(III)-Kationen der Serie Ce–Lu beinhalten die geschlossene Elektronenkonfiguration der Xe-Schale: $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 1–14$). Die $4f$ -Schale ist in das Innere des Ions eingebettet, weswegen sie gut durch die $5s$ und $5p$ Orbitale abgeschirmt ist.²³ Die in der Reihe der Lanthanoide zunehmende Besetzung der f -Orbitale spielt für die Chemie dieser Elemente praktisch keine Rolle. Dies führt dazu, dass alle SEM bevorzugt in der Oxidationsstufe +III auftreten. Prominente Ausnahmen sind Ce(IV) (f^0), Eu(II) (f^7), Yb(II) (f^{14}) und Sm(II) (f^6). Auf Grund der hohen Stabilität der Oxidationsstufe +III stellen alle Verbindungen in den Oxidationsstufen +II und +IV starke Ein-Elektronen-Reduktions- bzw. Oxidationsmittel dar.²⁴ Außerdem führt dies dazu, dass beim Austausch des Zentralatoms keine starken Änderungen der strukturellen Parameter und der Reaktivität der Verbindungen beobachtet werden, obwohl die Valenzelektronenzahl von Lanthan zu Lutetium stark zunimmt. Dies sorgt ebenfalls dafür, dass die $4f$ -Niveaus gegen äußere Einflüsse weitgehend abgeschirmt sind und nur geringfügig durch die Ionen der Umgebung beeinflusst werden. Daher unterscheiden sich die SEM im magnetischen und spektralen Verhalten der f -Elektronen grundlegend von den d-Elementen. Die Terme der Lanthanoide sind in allen Verbindungen praktisch unverändert, die Absorptionsbanden der f - f -Übergänge sehr scharf und denen freier Atome ähnlich. Die Farben der SEM(III)-Ionen sind praktisch unabhängig von den Liganden. Ausschließlich Scandium(III), Yttrium(III), Lanthan(III) und Lutetium(III) haben eine abgeschlossene Schale und sind diamagnetisch und farblos.¹⁴

Die SEM sind relativ große Kationen, deren Größe kontinuierlich von Lanthan zu Lutetium und von Lanthan zu Scandium abnimmt. Die Ursache der Kontraktion der Atom- und Ionenradien der Lanthanoidmetalle liegt darin, dass die $4f$ -Elektronen die wachsende Kernladung nur wenig abschirmen. Lanthan, als das größte unter den Lanthanoiden, hat für die Koordinationszahl 6 einen Ionenradius von 1.032 \AA , was einem Unterschied von 0.171 \AA zu Lutetium (0.861 \AA) entspricht.²⁵ Die einheitliche Oxidationsstufe in Verbindung mit dem oben beschriebenen als Lanthanoidenkontraktion bezeichneten Phänomen erlaubt das Einstellen der Selektivität und der Aktivität lanthanoidspezifischer Reaktionen in der homogenen Katalyse durch gezielte Wahl des Ionenradius bei gleicher Ligandenhülle.²⁶

Nach der HSAB-Klassifizierung von PEARSON,²⁷ werden die Lanthanoidkationen als harte Säuren betrachtet, die zwischen Sr(II) und Ti(IV) lokalisiert werden. Die LEWIS-Acidität nimmt mit dem zunehmendem Ionenradius ab. Die hohe LEWIS-Acidität führt unter anderem zu der extrem starken Oxophilie der Lanthanoide. Als Konsequenz sind alle Organolanthanoid-Komplexe hochgradig luft- und wasserempfindlich und müssen unter rigorosem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit gehandhabt werden.

Die Kristallfeldaufspaltung der f -Orbitale ist gering ($\Delta_{\text{OCT}} \approx 1 \text{ kJ/mol}^{-1}$), somit spielt die Kristallfeldstabilisierung in der Lanthanoidchemie eine untergeordnete Rolle.²⁸ Zudem führen der stark elektropositive Charakter und die hohe Ladung der Ionen dazu, dass die Wechselwirkungen mit den

Liganden vorwiegend ionischen Charakter haben und die Komplexe dieser Elemente ausschließlich in der *high-spin*-Form vorliegen. Daher sind die Variationen in Geometrie und Koordinationszahl primär auf sterische Effekte zurückzuführen.

Die SEM zeigen eine starke Neigung zur Ausbildung von hohen Koordinationszahlen, die meist zwischen 7 und 9 liegen, wobei auch viel höhere möglich sind. Niedrige Koordinationszahlen (3–6) können unter dem Einfluss sterisch sehr anspruchsvoller Liganden erreicht werden.

Aus all diesen charakteristischen Eigenschaften ist bereits ersichtlich, dass die Reaktivität von Metallkomplexen der SEM stark durch die Natur (Typ, Größe, Basizität) der Liganden gesteuert wird. Die Kunst in der Chemie der SEM besteht darin, gleichzeitig die elektronische Metall-Ligand-Wechselwirkung im Hinblick auf den Anwendungszweck zu optimieren und die großen Metallatome durch den Liganden so abzuschirmen, dass sich definierte mononukleare Komplexe bilden können. Liganden mit geringem sterischen Anspruch führen zu hohen Koordinationszahlen und damit zu der oft anzutreffenden unerwünschten Bildung einer Reihe unterschiedlicher Solventospezies. Alternativ bilden sich meist unlösliche oligomere Strukturen, oder ionische *At*-Komplexe, z. B. durch das Verbleiben von während einer Reaktion gebildeten Alkalimetall-Halogeniden im Produkt.¹

1.2.2 Cyclopentadienylphosphazen-*Constrained-Geometry*-Komplexe

Die Organometallchemie der SEM begann bereits in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts mit der Synthese von *Tri*-(cyclopentadienyl)-Derivaten durch WILKINSON und BIRMINGHAM.²⁹ Seitdem ist der Cyclopentadienyl-(Cp-)Ligand der prominenteste Ligand in dieser Chemie. Auf der Suche nach verbesserten Ligandsystemen sind zahlreiche Verbindungen, die das aromatische Cp-Grundgerüst $C_5R_5^-$ tragen mit unterschiedlichen Variationen publiziert worden. Das Cp-Anion ist der heute am häufigsten verwendete und am besten untersuchte Ligand in der Organometallchemie.³⁰ Bei den *f*-Metallen stellten Cp-Komplexe 1995 ungefähr 90% der veröffentlichten Verbindungen dar.³¹ Für eine lange Zeit wurde die Organometallchemie³² und Katalyse^{7a,33} der SEM von den Metallocenen dominiert. In den letzten Jahren wurde die Aufmerksamkeit deutlich in Richtung der *Mono*-Cp-Verbindungen gerichtet. Diese Halbsandwichkomplexe bieten eine elektronisch weniger gesättigtere und sterisch weniger gehinderte reaktive Seite und zeigen daher eine einzigartige Reaktivität, die sich signifikant von der der abgewinkelten Metallocene unterscheidet.³⁴

Dass diese Verbindungsklasse, trotz des möglichen hohen Potenzials in der homogenen Katalyse, lange Zeit stark unterrepräsentiert war, ist nicht zuletzt auf synthetische Herausforderungen zurückzuführen. Die selektive Synthese der Halbsandwichkomplexe $[Ln(\eta^5-C_5R_5)X_mL_n]$ ist wegen der meist höheren thermodynamischen Stabilität der korrespondierenden Metallocenderivate $[Ln(\eta^5-C_5R_5)_2X_{m-1}L_n]$ generell schwierig. Ist der sterische Anspruch des $[C_5R_5]$ -Liganden gering, so findet ausschließlich die Bildung der Metallocene statt und es wird selten direkt einen *Mono*-Cp-Komplex erhalten. Hinzu kommt, dass der hohe elektropositive Charakter des SEM-Zentrums in *Mono*-Cp-Komplex in einer stärker ionischen Metall-C(Ring)-Bindung resultiert, so dass leicht Ligandaustausch (*ligand scrambling*) stattfindet. Diese Situation ist ebenfalls für die elektropositiveren Erdalkali-Metallkomplexe typisch.³⁵ Zudem sind die *Mono*-Cp-Komplexe, die verglichen mit den Lanthanocen-Derivaten elektronisch ungesättigter und sterisch offener sind, wegen der höheren Tendenz zur Koordination von LEWIS-Basen (Donorsolventien, Alkalimetallhalogenide), sowie ihrer Luft- und Wasserempfindlichkeit und thermischer Labilität, deutlich

schwieriger zu handhaben. Als Konsequenz werden als Synthesemethoden meist Alkan- und Amineliminierungsrouten gegenüber der Salzeliminierung bevorzugt (Kapitel 1.2.4).

Nach wie vor steht die Zahl der Anwendungen von SEM-Halbsandwichkomplexen zur Zeit noch in keiner Relation zu der Fülle der von Lanthanocenen katalysierten homogenen Reaktionen.^{33a} Nichtsdestotrotz kann aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs, der höheren LEWIS-Acidität des Zentrallatoms und der gut zugänglichen „active-site“, eine deutlich höhere Reaktivität für die Halbsandwichkomplexe im Vergleich zu den analogen Metallocenen erwartet werden. In jüngster Zeit wurden einige Beispiele, die dies bestätigen, bekannt und viele weitere werden erwartet.³⁴

Einer der größten Erfolge im Halbsandwich-Komplex-Design sind die *Constrained-Geometry*-(CG)-Komplexe. Der Begriff „*Constrained-Geometry-Catalysts*“ (CGCs) wurde von STEVENS *et al.* eingeführt, um gespannte Ligandsysteme zu beschreiben, in denen ein π -Donor (i. d. R. ein Cp-Fragment) und eine damit verknüpfte zweite Ligandfunktion chelatartig an ein Metallzentrum gebunden sind. Der Winkel am Metall (Bisswinkel) zwischen dem Zentrum des π -Systems und dem zweiten Donorzentrums ist dabei kleiner als in vergleichbaren unverbrückten Komplexen.³⁶

Im engeren Sinne wird der Begriff CGC mit der Molekülklasse der *ansa*-Cyclopentadienyl-silylamido-(CpSiN-)Komplexe in Verbindung gebracht, die erstmals 1990 von den Gruppen um BERCAW (**A**, Abb. 2)³⁷ und OKUDA (**B**, Abb. 2) beschrieben wurden.³⁸ Deren Entdeckung als hoch aktive *single-site* Katalysatoren in der (Co-)Polymerisation von Ethen und α -Olefinen³⁹ wurde als wichtigste Entwicklung in der Katalysatortechnik seit der Entwicklung der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren gefeiert.⁴⁰ Die Entwicklung von CG-Katalysatoren und deren industrielle Nutzung wurde Anfang der neunziger Jahre intensiv von den Firmen DOW CHEMICALS und EXXON vorangetrieben.⁴¹

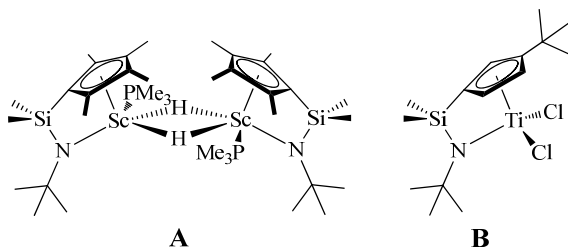


Abb. 2: Die ersten publizierten Scandium- und Titan-CGCs.

Die besondere Struktur dieser Komplexe sorgt dafür, dass eine Seite des Zentralatoms durch den Cp-Ring ähnlich wie in *ansa*-Metallocenen sterisch abgeschirmt wird, während auf der anderen Seite durch die sterisch weniger anspruchsvolle Amidofunktion eine gut zugängliche „active-site“ entsteht. Hinzu kommt, dass der Winkel $\angle \text{Cp}_{\text{zentr}}\text{--M--N}$ um etwa $25\text{--}30^\circ$ geringer als der vergleichbare Winkel $\angle \text{Cp}_{\text{zentr}}\text{--M--Cp}_{\text{zentr}}$ in Metallocenen ist und dass die formale Valenzelektronenzahl am Metallzentrum aufgrund der geringeren π -Donoreigenschaften des Amido-Liganden um zwei reduziert wird.^{37b} Dadurch ist das aktive Zentrum deutlich LEWIS-acider, was sich in einer höheren Aktivität und einer geringeren Tendenz zu Kettentransfer-Reaktionen äußert. All dies ermöglicht eine beachtliche Erhöhung der Einbaurrate von α -Olefinen bei der Copolymerisation mit Ethen sowie höhere Polymermassen.

Die außerordentliche Bedeutung der CpSiN-CGCs führte zu intensiver Forschungsarbeit zahlreicher Forschungsgruppen weltweit. Der CpSiN-Ligand gehört zu einer der bestentwickelten Klassen von chelatisierenden Cyclopentadienyl-Amido-Liganden der frühen Übergangsmetalle. Die Struktur des CGC-

Systems bietet eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten, sodass im Laufe der Jahre zahlreiche neue Katalysatoren entwickelt wurden. Durch Variation der Substituenten am Cp-Ring ($\text{C}_5\text{Me}_{5-n}\text{H}_n$, Indenyl, Fluorenyl, u. a.), des Donor-Atoms (N, C, P, O) oder der Verbrückungseinheit selbst (Si, P, C; C_1 - oder C_n -Brücken) ist die Darstellung von sehr vielen Derivaten möglich. Zusätzlich kann das Metallzentrum selbst variiert werden, sowie die zusätzlichen Liganden am Metallzentrum. Eine umfassende und detaillierte Betrachtung der Chemie von CGCs erfolgt in den Übersichtsartikeln von BRAUNSCHWEIG und BRIGHTLING⁴² sowie von CANO und KUNZ.⁴³

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde eine neue Klasse von Halbsandwich-Liganden entwickelt: die Cyclopentadienyl-phosphazen-(CpPN-)Liganden, die ein Phosphor(V)atom als Verbrückungseinheit und Stickstoff als Donoratom enthalten. Dieses Ligandsystem wurde auf Basis der Isolobal-Analogie entwickelt. Durch den Austausch des Brückenatoms von Si durch P^+ werden die zu dem klassischen dianionischen CpSiN-Liganden isoelektronischen monoanionischen CpPN-Liganden erhalten. CpSiN-CG-Komplexe der 4. Gruppe sind dabei isoelektronisch zu den CpPN-CG-Komplexen der 3. Gruppe und isolobal zu den CpPN-CG-Komplexen der Lanthanoide (Abb. 3).

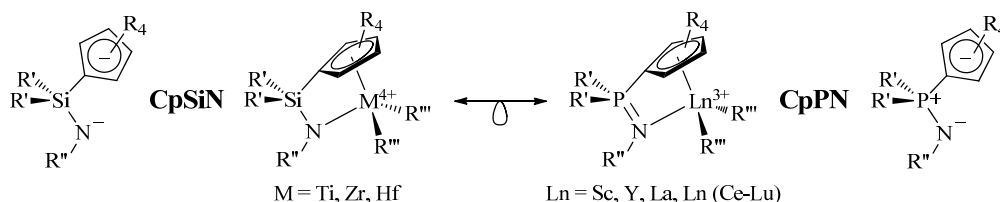
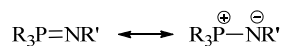


Abb. 3: Isolobalbeziehung zwischen den CpSiN-CG-Komplexen der 4. Gruppe und den CpPN-CG-Komplexen der 3. Gruppe und der Lanthanoide.

Die erstmalige Synthese eines CpPN-Liganden sowie die Darstellung eines repräsentativen CpPN-Lutetiummalkyl-Komplexes wurden 2005 von der Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER beschrieben.⁴⁴ 2008 wurde das praktische und allgemeine Syntheseprotokoll einer Serie von CpPN-Liganden mit verschiedenen Substituenten am N- und P-Atom und am Cp-Ring publiziert.⁴⁵ In dieser Veröffentlichung wurden deren spektroskopische Eigenschaften, molekulare Strukturen sowie Untersuchungen zu dem Tautomerengleichgewicht derer protonierter Form ausführlich diskutiert. Zudem wurde die Verwendung der CpPN-Liganden in der Stabilisierung von hoch reaktiven SEM-Alkylen und Gruppe 4 Metallen in einem Patent beansprucht.⁴⁶ Unabhängig davon wurden verwandte Fluorenyl- und Indenylphosphazen Liganden (FluPN and IndPN) und deren Rhodium-⁴⁷ und Zirkonium-Komplexe⁴⁸ durch BOURISSOU und Mitarbeiter präsentiert. Theoretische Rechnungen zu CpPN-Typ Komplexen der Elemente der 4. Gruppe lassen diese als interessante Alternativen zu CpSiN-abgeleiteten Katalysatoren erscheinen.⁴⁹ Mit Hilfe der synthetisierten Phosphazen-Ligandsysteme gelang durch PETROV⁵⁰ und im Rahmen der eigenen Diplomarbeit⁵¹ die Darstellung von weiteren CpPN-SEM-CG-Komplexen (Kapitel 3.2.2, 3.2.3 und 5.2.2). Zudem wurden im eigenen Arbeitskreis mehrere sehr interessante CpPN-Komplexe mit unterschiedlichsten Metallen synthetisiert (Zr, Ti und Hf;^{52,53} Al und Mg;⁵² Cr^{54,53} und V;⁵³ Sn, Zn, Mo;⁵⁵ Ru⁵⁶), auf die hier hingewiesen, jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Da die vorliegende Arbeit auf sehr gute Arbeiten zu diesem Ligandsystem, im speziellen von PETROV⁵⁰ und ELFFERDING,⁵² aufbaut, soll an dieser Stelle auf diese verwiesen werden. Im Folgenden werden nur einige spezielle Eigenschaften der Liganden erwähnt.

Die CpPN-Systeme gehören zu der Klasse der Iminophosphorane (Phosphazene), die das allgemeine Strukturmotiv $R_3P=NR'$ besitzen. Phosphazene besitzen i. d. R. eine hohe chemische und thermische Robustheit und sind thermodynamisch deutlich stabiler als die analogen Phosphorylide. Sie zeichnen sich durch eine sehr polare $N^{\delta-}-P^{\delta+}$ -Bindung aus, die sich in der ylidischen Bindungsformulierung widerspiegelt (Schema 1). Sie sind in der Lage mittels des harten, annähernd sp^2 -hybridisierten, elektronenreichen Stickstoffatoms an elektronenarme Metallzentren zu koordinieren und stabile Komplexe zu bilden.⁵⁷



Schema 1: Resonanzstrukturen von Iminophosphoranen.

Phosphor hat einen mit Silicium (1.17 \AA)⁵⁸ vergleichbaren Kovalenzradius (1.10 \AA)⁵⁸ und ist daher gut geeignet in Brückenpositionen etwa in *ansa*-Metallocenen⁵⁹ oder CGCs⁶⁰ das Silicium zu ersetzen, ohne dabei den katalytisch bedeutsamen Bisswinkel fundamental zu verändern.⁵² Einen großen Vorteil bietet zudem das Phosphoratom, das als NMR-aktiver Kern (Kernspin $1/2$) mit einer natürlichen Isotopenhäufigkeit von 100% als spektroskopischer Marker dient. Dadurch sind NMR-Reaktionskontrollen möglich, die, da der Gebrauch von deuterierten Lösungsmitteln nicht nötig ist, direkt aus der Reaktionslösung entnommen und anschließend analysiert werden können.

In Abb. 4 sind einige der im Arbeitskreis dargestellten CpPN-Liganden abgebildet.^{50,51,52}

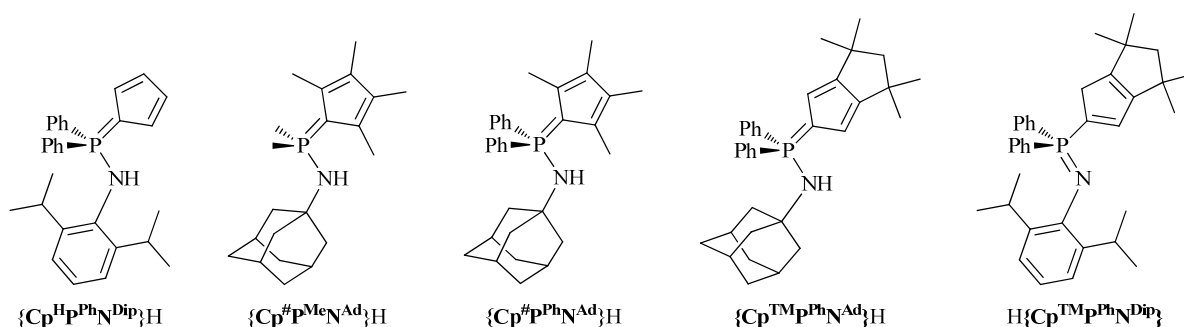


Abb. 4: Einige im Arbeitskreis dargestellte CpPN-Liganden und ihre hier verwendeten Bezeichnungen.

1.2.3 Iminophosphonamido-Komplexe

In den letzten Jahren ist auf dem Gebiet der Organo-SEM-Chemie ein gewisser Trend, weg von den Cyclopentadienyl-Liganden, zu beobachten. Darauf weisen Übersichtsartikel⁶¹ zum Thema „Cyclopentadienfreie Organolanthanoidchemie“ hin, insbesondere die Artikel von SCHUMANN *et al.*⁶² oder von EDELMANN.³¹

Durch die Substitution des Cp-Ringes der CpPN-Liganden durch ein weiteres [NR]-Fragment entstehen die Iminophosphonamid-(NPN-)Liganden. Die NPN-Liganden gehören somit, wie die CpPN-Liganden, zu der Familie der Phosphazene (Kapitel 1.2.2). Sie sind sterisch anspruchsvolle starke Sechs-Elektronen-Donoren, die sich dadurch gegenüber vielen Metallen und den Lanthanoiden wie Cp-Äquivalente verhalten⁶³ und daher als Coliganden Einsatz fanden. Deren Komplexe werden, vor allem da diese oft eine besonders hohe Aktivität in katalytischen Reaktionen aufweisen, von vielen Arbeitsgruppen untersucht. Im Folgenden soll ein kleiner Überblick über die in der Literatur beschriebenen NPN-Komplexe gegeben werden.

Bereits 1991 sind die ersten Berichte über NPN-Komplexe der SEM durch EDELMANN, SCHUMANN und Mitarbeiter erschienen. Diese verwendeten den $\text{NPN}^{\text{SiMe}_3}$ -Liganden mit SiMe_3 -Gruppen an den Stickstoffatomen für die Darstellung von Yb(II)- (Abb. 5, **A**) und Sm(III)-NPN-Komplexen (**B**).⁶⁴ Später berichteten sie über Ln(III)-Chloro (**C**) und -COT-Komplexe (**D**) sowie über Ln(IV)- und Ac(IV)-Chloro (**E**) und Oxo-Komplexe (**F**).⁶³ 2006 wurde von der Gruppe um HILL über einige SEM- $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ und $\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}$ -Komplexe mit chiralen NPN-Liganden berichtet, die eine hohe Aktivität als Einkomponenten-Katalysatoren für die stereoselektive Polymerisation von MMA aufwiesen (**G**).⁶⁵ Eine große Reihe von Sc-, Y- und Lu-NPN^{Ar}-Alkylen mit aromatischen Resten an den Stickstoffatomen (**H**) wurde von den Arbeitsgruppen um CUI und HOU publiziert. Die Komplexe zeigten eine hohe katalytische Aktivität in der Polymerisation von Isopren mit 3,4-Selektivität.⁶⁶ Vor kurzem publizierten diese einen weiteren Neodym-NPN^{Ar}-Komplex, der einen effizienten Katalysator für die *trans*-1,4-selektive Isoprenpolymerisation darstellt (**I**).⁶⁷

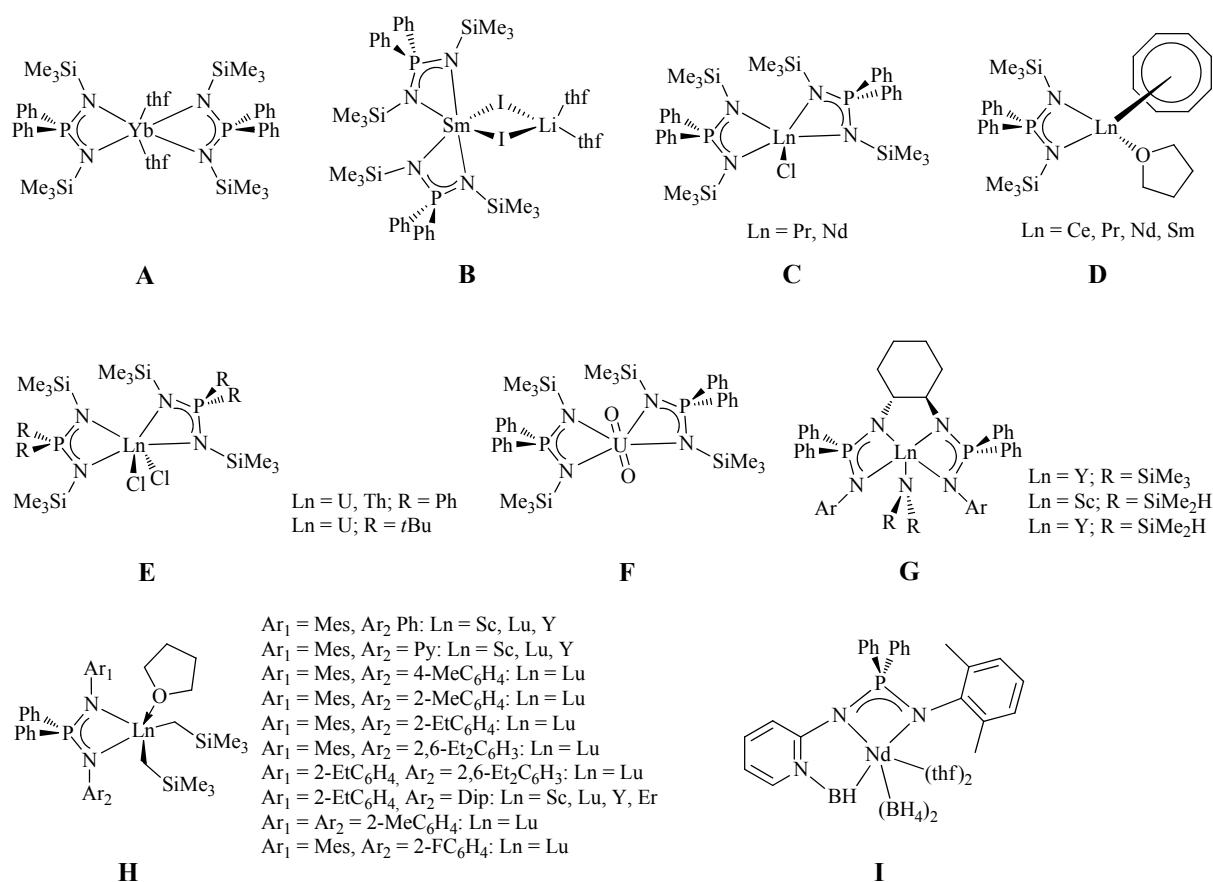


Abb. 5: Bekannte SEM-NPN-Komplexe.

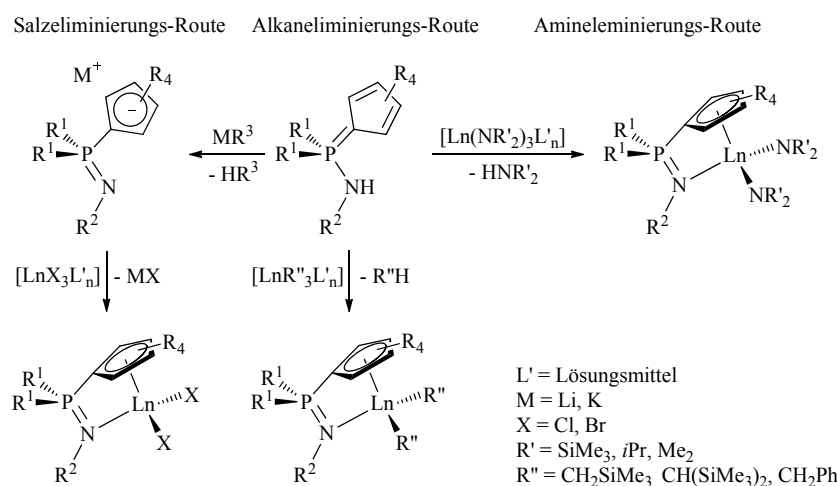
Neben den SEM-Komplexen finden sich in der Literatur viele weitere Berichte über Komplexe mit dem NPN-Liganden: So erschienen z. B. vor kurzem viele Veröffentlichungen zu Cr-NPN^{*t*Bu}-Komplexen und deren katalytischer Aktivität in der Oligomerisierung und Trimerisierung von Ethen.⁶⁸ Überdies wurden einige Zinn(II)- und Aluminium(III)-NPN-Komplexe und ihre Verwendung in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton publiziert.⁶⁹ Weitere Aluminium-Komplexe wurden von HILL und Mitarbeitern beschrieben.⁶⁵ Zudem wurden viele Titan-, Zirkonium⁷⁰- und Nickel(II)-NPN-Komplexe⁷¹ durch die Gruppe um COLLINS studiert und ihre katalytische Aktivität in der Ethylen und 1-Hexen-Polymerisation untersucht. Es sind zudem weitere Berichte über Titan- und Zirkonium-,⁷² Palladium- und

Platin-,⁷³ Nickel- und Kobalt-⁷⁴ sowie Nickel- und Palladium-,⁷⁵ Gallium- und Aluminium-⁷⁶ oder Kobalt-, Nickel- und Zink-NPN-Komplexe⁷⁷ erschienen.

1.2.4 Synthese von Organolanthanoid-Komplexen

Der Schlüssel für die erfolgreiche Synthese von SEM-Komplexen besteht in der richtigen Wahl der Startmaterialien. Obwohl die anorganischen Lanthanoid-Salze viele gemeinsame Eigenschaften besitzen, zeichnen sich deren organometallische Derivate durch unterschiedliche chemische Eigenschaften und Stabilitäten aus. Allgemein lässt sich sagen, je größer das Kation, desto instabiler das SEM-Organyl und desto höher der Trend, beispielsweise mit LiCl SEM-Metallat-Addukte zu bilden.

Zwischen den ca. ein Dutzend synthetischen Routen zu Lanthanoid-Organometallkomplexen gibt es nur drei, die bei all diesen Metallen häufig eingeschlagen werden. Die Alkan-, Amin- und Salzeliminierungs-Routen, die ebenfalls die drei Standardverfahren zur Darstellung von CG-Komplexen sind, sind in Schema 2 am Beispiel der CpPN-Komplexe schematisch dargestellt.



Schema 2: Die verschiedenen Syntheserouten zur Darstellung von CG-CpPN-Lanthanoid-Komplexen.

Die meist verwendete Synthesemethode ist die Amineliminierungsroute (Kapitel 5.2.2), die auf einer BRÖNSTED-Säure/-Base-Reaktion von homoleptischen Lanthanoidamiden (Kapitel 5.2.1), meist Lanthanoid-*tris(bis(silyl)amid)*, und dem protonierten Liganden basiert. Die zweite konventionelle Synthesemethode ist die Alkan- (Kapitel 3.2.2) bzw. Areneliminierungs-Route (Kapitel 4.2.2 und 4.2.4). Diese basiert auf der Protolyse eines Lanthanoid-Alkyl- (Kapitel 3.2.1) oder -Aryl-Komplexes (Kapitel 4.2.1 und 4.2.3) und verwendet die protonierte Form des Liganden. Die Alkaneliminierungsroute ist besonders attraktiv, da sie unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden kann. Gleichzeitig führt sie zur Bildung von gut löslichen unreaktiven Alkanen oder Aromaten als Nebenprodukten und erlaubt eine einfache Isolierung des gewünschten Organolanthanoid-Komplexes. Die verwendeten Alkyl- bzw. Arylausgangsstoffe sind hochreaktive, für die größeren SEM-Kationen teilweise aber thermisch bei 25 °C instabile Spezies und können auch *in situ* hergestellt werden. Die dritte allgemeine Syntheseroute in der Lanthanoidchemie ist die klassische Salzeliminierungsroute. Bei dieser Route wird von Lanthanoidhalogeniden bzw. deren Addukten (Kapitel 2.2.3) und einer deprotonierten Form des Liganden ausgegangen; bei der Komplexbildung entsteht ein anorganisches Salz (meist LiCl).

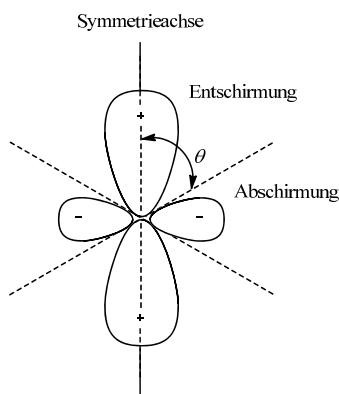
1.2.5 NMR-Spektroskopie der Seltenerdmetallkomplexe

Paramagnetische Verbindungen besitzen ein permanentes magnetisches Moment, welches vom Spin der ungepaarten Elektronen herrührt und einen Einfluss auf das magnetische Moment ihrer Atomkerne ausübt. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen äußert sich in ^1H -NMR-Spektren in einer Aufweitung des Bereiches, in dem die Resonanzsignale erscheinen. Die ungepaarten Elektronen von paramagnetischen Verbindungen können auf unterschiedliche Weise mit den Kernspins wechselwirken und dabei u. a. die Spin-Relaxationszeiten T stark verkürzen. Dieser Effekt wird gewöhnlich als *paramagnetic relaxation enhancement* (PRE) bezeichnet.⁷⁸ Gemäß der Energie-Zeit-Unschärfe äußert sich dieser Effekt in einer Verbreiterung der Signale im NMR-Spektrum, zum Teil über mehrere ppm. Daraus folgt zudem, dass i. d. R. keine Multiplett-Strukturen aufgelöst sind und dass die Durchführung von ^{13}C -NMR-Messungen und 2D-NMR-Experimenten sehr schwierig oder nahezu unmöglich wird. Die Ursache des PRE-Effektes liegt darin, dass in paramagnetischen Systemen auch die Spinmomente der Elektronen durch das Magnetfeld beeinflusst werden und nach Abklingen des Störfeldes wieder in den Grundzustand relaxieren. Durch die starke dipolare Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspins wird den im NMR-Experiment betrachteten Kernspins somit ein zusätzlicher Relaxationspfad eröffnet, der in diamagnetischen Systemen verschlossen ist.^{78,79}

Bis auf wenige Ausnahmen sind die Lanthanoid-Ionen in deren Oxidationsstufe +2 und +3 paramagnetisch. Die Lanthanoide haben kurze elektronische Relaxationszeiten (T_{1e}), die in einer sehr kleinen Linienverbreiterung der NMR-Signale resultieren.⁸⁰ Die Signale der ^1H -NMR-Spektren von Organolanthanoid-Komplexen sind zwar zum Teil stark tief- oder hochfeldverschoben, trotzdem sind die Spektren oft gut interpretierbar und zeigen scharfe Signale.⁸¹ Teilweise können sogar Multiplett-Strukturen beobachtet und 2D-NMR-Experimente durchgeführt werden.

Die Hyperfein-Wechselwirkung, welche die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen beschreibt, ist bei den Lanthanoiden vor allem durch die Pseudokontakt-Wechselwirkung geprägt. Aufgrund der starken Radialkontraktion der f -Orbitale, ist der FERMI-Kontakt-Wechselwirkungsbeitrag, der aus kovalenten Bindungen hervorgeht, klein. Der Pseudokontakt-Term beschreibt die Übertragung der Spindichte als dipolare Wechselwirkung durch räumliche Nähe eines NMR-aktiven Kerns zum paramagnetischen Zentrum.⁸² Der Betrag der Beeinflussung der Protonenresonanz ist für axial symmetrische Systeme zu dem Ausdruck $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$ proportional. Dabei ist r der Abstand zwischen dem betreffenden Kern und dem paramagnetischen Zentrum. Das bedeutet: Je näher der beobachtete Kern an dem paramagnetischen Zentrum liegt, desto weiter tief- oder hochfeldverschoben erscheinen die Signale. Die Richtung der Verschiebung hängt nicht nur von der Anisotropie der Suszeptibilität ab, sondern auch von dem Winkel θ der zwischen der effektiven Symmetrieachse des paramagnetischen Moments und dem Abstandsvektor zum Kern besteht. Aufgrund des winkelabhängigen Faktors $(3 \cos^2 \theta - 1)$ können Verschiebungen sowohl zu höherem als auch zu tieferem Feld stattfinden (Schema 3). Eine genaue Betrachtung der Relaxationsprozesse zeigt, dass auch die Linienbreite dem Faktor r^{-6} folgt und somit die Signale eines beobachteten Kerns breiter sind, je näher dieser an dem paramagnetischen Zentrum ist.⁸³

Die Anforderungen für axiale Symmetrie gelten offenbar für viele Systeme der Lanthanoide, auch solche mit niedriger Symmetrie, möglicherweise als eine Folge von Ligandenumordnungen, die auf der NMR-Skala schnell vonstatten gehen können.⁸²



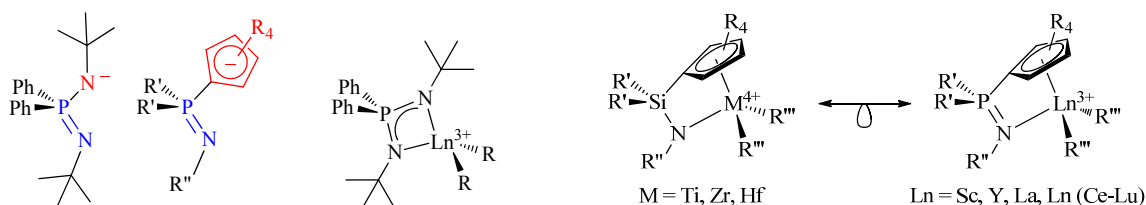
Schema 3: Beispiel der Form des dipolaren Feldes an einem axial-symmetrischen paramagnetischen Zentrum.⁸³

Die Kombination der Effekte der geringen Linienverbreiterung und der dominierenden Pseudokontaktwechselwirkung, welche von der geometrischen Koordination abhängt, zusammen mit der Tendenz der Lanthanoide mit Molekülen, die Sauerstoff- und Stickstoffdonoratome beinhalten, zu wechselwirken, erklären die Verwendung dieser Ionen und deren Komplexe als *Shift*-Reagenzien seit den frühen Tagen der NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie. Mit ihrer Hilfe können komplizierte Spektren in denen sich zahlreiche Protonenresonanzsignale überlagern, wesentlich vereinfacht werden.^{80,84} Durch die Verwendung von enantiomerenreinen SEM-LEWIS-Säuren als *Shift*-Reagenzien können enantiomere Verunreinigungen von chiralen Substraten analysiert werden. Das Addukt, welches zwischen dem enantiomerenreinen *Shift*-Reagenz und dem enantiomeren Gemisch bildet besteht aus Diastereomeren, welche somit unterschiedliche NMR-Spektren aufweisen.⁸⁵

1.3 Allgemeine Aufgabenstellung

Die Organometallchemie der Seltenerdmetalle (SEM, Ln) befindet sich seit nunmehr 40 Jahren in einer rasanten Entwicklung. Die große Hoffnung auf mehr Nachhaltigkeit in der Nutzung unserer begrenzten Rohstoff-Ressourcen beruht unter anderem auf dem katalytischen Potential der SEM. Zu den SEM zählen 17 wenig erforschte und entgegen dem Namen nicht selten vorkommende Metalle des Periodensystems. In dieser Arbeit sollte die Synthese, Struktur, Spektroskopie, der gezielten Modifizierung neuartiger, meist paramagnetischer SEM-Komplexe und deren Einsatz in der metallorganischen Katalyse erforscht werden.

Die Reaktivität von Komplexen der SEM wird stark durch die Natur (Typ, Größe, Basizität) der Liganden gesteuert. Die Kunst in der Chemie der SEM besteht darin, die elektronische Metall-Ligand-Wechselwirkung im Hinblick auf den Anwendungszweck zu optimieren und die großen Metallatome durch den Liganden so abzuschirmen, dass sich definierte mononukleare Komplexe bilden können, die gegen bimolekulare Zersetzungsprozesse abgeschirmt werden. Gleichzeitig soll die Reaktivität auf ein oder zwei hochreaktive Metallalkyl- oder -amid-Funktionen fokussiert werden. Zu diesem Zweck sollten in dieser Arbeit monoanionische phosphazenenbasierte Chelatliganden verwendet werden. Die cyclopentadienylfreien Iminophosphonamid-(NPN-)Liganden und die Cyclopentadienyl-phosphazenen-(CpPN-)Liganden unterscheiden sich durch die anionische Gruppe, die an der Phosphazeneinheit gebunden ist (NR^- oder Cp^-). Komplexe der $[\text{CpPN}]^-$ -Liganden stellen eine in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelte neue Klasse von *Constrained-Geometry*-(CG)-Komplexen dar, die in isolobaler Beziehung zu den bekannten Cyclopentadienyl-silylamido-Komplexen der 4. Gruppe mit dem $[\text{CpSiN}]^{2-}$ -Ligandentyp stehen.



Im Rahmen dieser Arbeit sollten neuartige CpPN- und NPN-Komplexe der SEM synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wird ein besonderer Wert auf die grundsätzliche Untersuchung der unterschiedlichen Zugangswege zur Darstellung thermisch stabiler, aber dennoch hochreaktiver SEM-Komplexe gelegt. Zudem sollte versucht werden, Komplexe der kleinen, mittleren und großen SEM-Ionen zu erhalten.

Durch eine Reaktivitätsstudie, in der die Komplexe mit unterschiedlichen Substraten umgesetzt werden, sollte die Stabilität und Reaktivität der Komplexe eruiert, sowie reaktive Zwischenstufen oder aktive Katalysatorspezies isoliert werden.

Die synthetisierten Komplexe sollten anschließend in ersten Voruntersuchungen bzgl. der katalytischen Aktivität getestet werden. Zu den zu untersuchenden Katalysen gehören:

- Die Hydroaminierung von Olefinen, welche einen prominenten, hoch atomeffizienten und eleganten Zugangsweg zu höher substituierten Alkylaminen darstellt
- Die Polymerisation von Isopren zu synthetischem Kautschuk
- Die ringöffnende Polymerisation von zyklischen Estern, wie ϵ -Caprolacton und Dilactid, zu biologisch abbaubaren Kunststoffen
- Die Polymerisation von MMA.

1.4 Literaturverzeichnis

- (1) W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435-3449.
- (2) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Elsevier, Oxford, **2008**.
- (3) Repräsentative Beispiele: a) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1401-1403; b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111-8118; c) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091-8097; d) V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2761-2762; e) M. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *114*, 10241-10254; f) C. M. Haar, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 1765-1784.
- (4) Repräsentative Beispiele: a) M. R. Douglass, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1824-1825; b) M. R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M. V. Metz, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 283-292; c) A. M. Kawaoka, M. R. Douglass, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4630-3462.
- (5) Repräsentative Beispiele: a) S. P. Nolan, M. Porchia, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 1450-1457; b) P. F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157-7168; c) T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 40-41; d) G. A. Molander, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4415-4416; e) G. A. Molander, W. A. Retsch, *Organometallics* **1995**, *14*, 4570-4575; f) G. A. Molander, M. H. Schmitt, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3767-3770; g) A. R. Muci, J. E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7609-7615; h) A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2004**, 2245-2250.
- (6) Repräsentative Beispiele: a) K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220-9221; b) E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *Mol. Catal.* **1995**, *95*, 121-128.
- (7) Repräsentative Beispiele: a) H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745-1767; b) G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243-296; c) J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410; d) S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339-354; e) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404-2433; f) R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764-2773; g) A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2115-2136; h) A.-S. Rodrigues, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2137-2154.
- (8) a) H. Berberich, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1618-1620; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1569-1571; b) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3078-3085; c) G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127-138.
- (9) a) J. Zhang, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2004**, *23*, 3303-3308; b) J. Zhang, X. Zhou, R. Cai, L. Weng, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 716-722; c) H. Li, Y. Yao, Q. Shen, L. Weng, *Organometallics* **2002**, *21*, 2529-2532; d) G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927.
- (10) a) T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084-3103; b) J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357-2368.

- (11) In der Forschung wird ebenfalls der Einsatz von SEM (z. B. rot: Eu, grün: Tb, nahes IR: Nd, Er, Yb) in OLED's untersucht: H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag, **2008**, Weinheim.
- (12) M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349-1354.
- (13) R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5508-5510.
- (14) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., unter Mitw. Von C. Janiak, Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- (15) a) P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293-2352; b) P. Caravan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 512-523.
- (16) S. Waltritsch, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **2010**, *155*, Heft 1, Springer Verlag, 17-19.
- (17) <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/seltene-erden-finanzprofis-wetten-auf-rohstoff-engpass-a-736453.html>, Spiegel online, Artikel vom 30.12.2010, aufgerufen am 16.06.2012. Mit freundlicher Genehmigung von FTD und der PORSCHE AG.
- (18) Die Trennung der SEM von den übrigen Elementen der Erze erfolgt durch Aufschlussverfahren mit konz. Schwefelsäure oder mit Natronlauge. Die technische Gewinnung der Lanthanoide erfolgt durch mehrere hintereinander geschaltete flüssig-flüssig-Extraktion aus Nitratlösungen mit z. B. Tri-*n*-butylphosphat (TBP), Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) oder langkettigen quartären Ammoniumsalzen. Die Abtrennung aus den Lösungen erfolgt dann durch Fällung als Oxalate, Hydroxide oder Carbonate, die zu den Oxiden verglüht werden. Eu und Ce können zudem durch Reduktion zu Eu²⁺ bzw. Oxidation zu Ce⁴⁺ und anschließende Fällung als z. B. EuSO₄ bzw. (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ isoliert werden. Für die Trennung und Gewinnung in kleinen Mengen sehr hoher Reinheit werden Ionenaustauscher verwendet: a) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2004**; b) L. Fuks, M. Majdan, *Min. Pro. Ext. Met. Rev.* **2000**, *21*, 25-48.
- (19) <http://www.time.com/time/magazine/article/0,9171,2059636,00.html>, Time, Artikel vom April, 2011, 41-42, aufgerufen am 16.06.2012.
- (20) D. Bencek, H. Klodt, W. Rickels, *Business and Economics, Wirtschaftsdienst* **2011**, Springer, *91*, 209-215.
- (21) Repräsentative Beispiele: a) <http://www.zeit.de/wirtschaft/2012-06/ressourcen-knappheit-konflikte>, Zeit online, Artikel vom 08.06.2012, aufgerufen am 16.06.2012; b) <http://www.spiegel.de/wissenschaft/weltall/bayan-obo-satellitenbild-zeigt-mine-fuer-seltene-erden-in-china-a-827334.html>, Spiegel online, Artikel vom 14.04.2012, aufgerufen am 16.06.2012; c) <http://www.zeit.de/wirtschaft/2012-04/china-rohstoffe-umweltschutz>, Zeit online, Artikel vom 09.04.2012, aufgerufen am 16.06.2012; d) <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/china-gruendet-wirtschaftsverband-fuer-seltene-erden-a-826373.html>, Spiegel online, Artikel vom 09.04.2012, aufgerufen am 16.06.2012; e) <http://www.stern.de/wirtschaft/news/exportbeschraenkung-fuer-seltene-erden-eu-und-usa-reichen-klage-gegen-china-ein-1799216.html>, Stern.de, Artikel vom 13.03.2012, aufgerufen am 16.06.2012; f) <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/ausfuhr-limit-china-treibt-preise-fuer-seltene-erden-hoch-a-805927.html>, Spiegel online, Artikel vom 27.12.2011, aufgerufen am 16.06.2012; g) <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/rohstoffpreise-china-kappt-produktion-von-hightech-metallen-a-792935.html>, Spiegel online, Artikel vom 20.10.2011, aufgerufen am 16.06.2012; h) <http://www.zeit.de/wirtschaft/2011-02/china-seltene-Erden>, Zeit online, Artikel vom 11.02.2011, aufgerufen am 16.06.2012; i) <http://www.stern.de/digital/>

computer/wichtiger-rohstoff-seltene-erden-knappheit-made-in-china-1638439.html, Stern.de, Artikel vom 29.12.2010, aufgerufen am 16.06.2012.

(22) <http://www.scinexx.de/wissen-aktuell-12924-2011-02-01.html>, Artikel vom 01.02.2011, aufgerufen am 16.06.2012.

(23) A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 2058-2075.

(24) a) H. B. Kagan, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 3-6; b) W. J. Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 169-170; c) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307-338; d) V. Nair, J. Mathew, J. Prabhakaran, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 127-132.

(25) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.

(26) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074-1081.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1048-1067.

(27) a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539; b) R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa., **1973**.

(28) C. Housecroft, A. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, **2008**.

(29) a) G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210-6210; b) J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42-44.

(30) a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990; b) P. Jutzi, N. Burford, *Metallocenes*, Eds.: A. Togni, R. L. Halterman, VCH Wiley, **1998**, 28.

(31) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647-2669; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466-2488.

(32) Reviews: a) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283-362; b) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986; c) F. T. Edelmann, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds. Pergamon: Oxford, **1995**, Vol. 4, S. 11-212.

(33) a) F. T. Edelmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 247-276; c) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22; d) G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2185.

(34) a) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953-1976; b) Z. Hou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2253-2266; c) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315; d) A.-S. Rodrigues, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2137-2154; e) M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 257-268.

(35) a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345-1362; b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023-1036.

(36) P. N. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815 A2, **1991**.

(37) a) P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869; b) W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, *2*, 74-84; c) P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640.

(38) J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.

(39) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.

(40) K. B. Sinclair, R. B. Wilson, *Chem. Ind.* **1994**, 857-862.

- (41) Einige Bsp. für eingereichte Patentschriften der Firmen EXXON und DOW zwischen 1991-1994: a) J. A. M. Canich (EXXON), EP0420436, **1991**; b) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (DOW), EP0416815, **1991**; c) R. B. Pannell, J. A. M. Canich, G. G. Hlatkey (EXXON), WO00500, **1994**; d) J. A. M. Canich (EXXON), US5096867, **1992**; e) P. Brant, J. A. M. Canich (EXXON), WO12151, **1993**; f) P. Brant, J. A. M. Canich, N. A. Merrill (EXXON), WO21242, **1993**; g) R. E. LaPointe, R. K. Rosen, P. N. Nickias (DOW), EP0495375, **1992**; h) R. E. LaPointe, J. C. Stevens, P. N. Nickias, M. H. McAdon (DOW), EP0520732, **1992**.
- (42) H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691-2720.
- (43) J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4411-4423.
- (44) K. A. Rufanov, A. R. Petrov, V. V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- (45) A. R. Petrov, K. A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V. V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- (46) a) J. Sundermeyer, K. A. Rufanov, A. Petrov, M. Elfferding, M. Winkenstette, WO068000, **2009**; b) J. Sundermeyer, K. A. Rufanov, A. Petrov, M. Elfferding, M. Winkenstette, DE102007057854, **2009**.
- (47) C. Freund, N. Barros, H. Gronitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, 25, 4927-4930.
- (48) P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, 25, 6793-6804.
- (49) L. Truflandier, C. J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- (50) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (51) N. K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (52) a) M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**; b) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (53) a) F. Schröder, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; b) F. Schröder, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- (54) B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (55) M. Winkenstette, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- (56) a) P. Kübler, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; b) P. Kübler, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- (57) M. Witt, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1163-1181.
- (58) L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell, University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- (59) a) J. H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, 18, 6-9; b) J. H. Shin, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, 19, 5155-5159.
- (60) V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678-691.

- (61) a) P. Mountford, B. D. Ward, *Chem. Commun.* **2003**, 1797-1803; b) W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 131-155.
- (62) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1851-1896.
- (63) H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K.-W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber* **1995**, 128, 395-404.
- (64) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 327-335.
- (65) S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. Mansell, O. St John, *Organometallics* **2006**, 26, 538-549.
- (66) a) S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, 27, 718-725; b) S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, 28, 4814-4822.
- (67) Y. Yang, K. Lv, L. Wang, Y. Wang, D. Cui, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6150-6152.
- (68) a) K. Albahily, V. Fomitcheva, S. Gambarotta, I. Korobkov, M. Murugesu, S. I. Gorelsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6380-6387; b) K. Albahily, V. Fomitcheva, Y. Shaikh, E. Sebastiao, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, 30, 4201-4210; c) K. Albahily, S. Licciulli, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Chevalier, K. Schuhen, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, 30, 3346-3352.
- (69) C.-Y. Qi, Z.-X. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 4621-4631.
- (70) a) R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, 18, 2731-2733; b) R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, 24, 494-507; c) S. Collins, R. Vollmerhaus, Q. Wang, CA2248463, **1998**; US371058, **1999**; US6268448, **2001**; d) R. Tomaszewski, R. Vollmerhaus, A. Al-Humydi, Q. Wang, N. J. Taylor, S. Collins, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 214-224.
- (71) a) R. L. Stapleton, J. Chai, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2006**, 25, 2514-2524; b) S. Collins, J. Chai, US784061P, **2006**; WO109232, **2007**; WOUS6816, **2007**.
- (72) C. Qi, S. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 70-73.
- (73) T. A. Peganova, A. V. Valyaeva, A. M. Kalsin, P. V. Petrovskii, A. O. Borissova, K. A. Lyssenko, N. A. Ustynyuk, *Organometallics* **2009**, 28, 3021-3028.
- (74) D. Fenske, B. Maczek, K. Maczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1113-1120.
- (75) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Kruger, R. Goddard, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 91-92; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, 20, 116-117.
- (76) H. Schmidbaur, K. Schwirten, H.-H. Pickel, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 564-567.
- (77) R. Boese, M. Düppmann, W. Kuchen, W. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 837-845.
- (78) L. Helm, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, 49, 45-64.
- (79) J. Kowalewski, L. Nordenskiöld, N. Benetis, P.-O. Westlund, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1985**, 17, 141-185; b) I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 150, 77-110.
- (80) a) I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Current Methods in Inorganic Chemistry*; Volume 2, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2001**;

- b) G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks Jr., R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules, Principles and Applications*, Academic Press, New York and London, **1973**.
- (81) F. T. Edelmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), Volume 6, Lanthanides and Actinides, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1997**.
- (82) I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 150, 29-75.
- (83) H. Günther, *NMR-Spektroskopie – Grundlagen, Konzepte und Anwendung der Protonen und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, 3. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1992**.
- (84) A. F. Cockerill, G. L. Davies, R. C. Harden, D. M. Rackham, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 553-588.
- (85) H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1807-1850; b) D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1441-1457.

2 LIGANDEN UND HALOGENIDE

2.1 Inhaltsverzeichnis

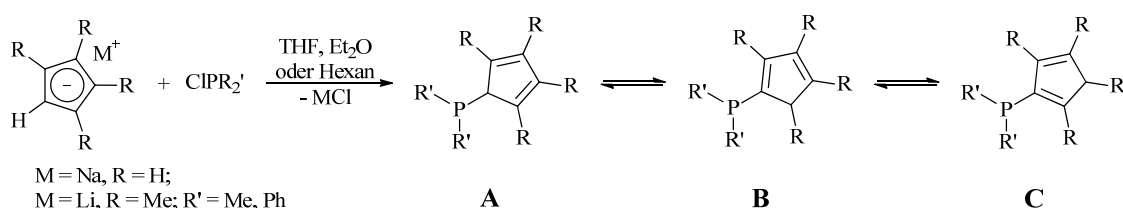
2	LIGANDEN UND HALOGENIDE.....	21
2.1	Inhaltsverzeichnis.....	21
2.2	Einleitung.....	23
2.2.1	Cyclopentadienylphosphazen-Liganden	23
2.2.2	Iminophosponamid-Liganden.....	25
2.2.3	Seltenerdmetallhalogenide.....	26
	Solventokomplexe der Seltenerdmetallhalogenide.....	27
	Koordinationschemie der Seltenerdmetallhalogenid-Addukte.....	29
2.3	Aufgabenstellung.....	31
2.4	Ergebnisse und Diskussion.....	32
2.4.1	SEM-Halogenide als Ausgangsstoffe für SEM-Verbindungen.....	32
	Darstellung der SEM-Chloride.....	32
	Darstellung von SEM-Bromiden	32
	Darstellung von SEM-Iodiden	33
2.4.2	Neues zu den CpPN-Liganden	34
	Molekülstruktur von Flv ⁺ PPh ₂	34
	Der {Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }H-Ligand.....	35
2.5	Zusammenfassung	38
2.6	Literaturverzeichnis.....	39

2 LIGANDEN UND HALOGENIDE

2.2 Einleitung

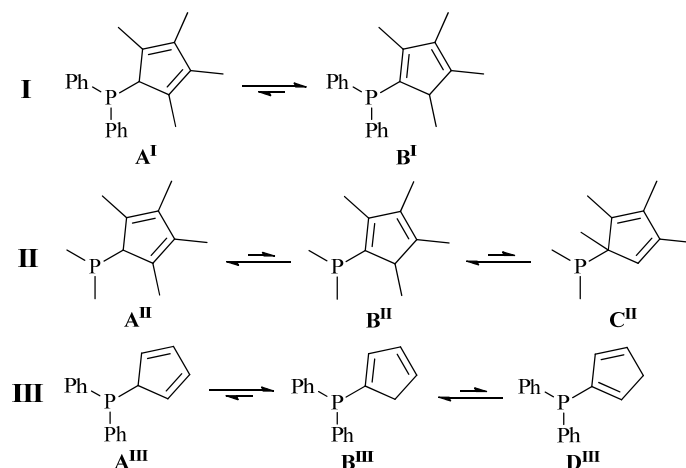
2.2.1 Cyclopentadienylphosphazen-Liganden

Die STAUDINGER-Reaktion¹ von Cp-Phosphanen mit organischen Aziden stellte sich unter mehreren untersuchten Zugangswegen als der beste synthetische Weg dar, um zu den gewünschten CpPN-Liganden zu gelangen.² Die Cp-Phosphane werden aus metallierten Cp-Verbindungen, z. B. Na(C₅H₅), Li(Cp[#]H) (Cp[#] = C₅Me₄-) oder Li(Cp^{Bu}H) (Cp^{Bu} = C₅H₃/Bu-) und Dimethyl- oder Diphenylchlorphosphan dargestellt (Schema 1). In der eigenen Diplomarbeit wurde erarbeitet, das früher verwendete, sehr effektive, jedoch toxische Cp-Übertragungsreagenz Tl(C₅H₅) gegen Na(C₅H₅) zu ersetzen. Die Verwendung von Na(C₅H₅) bietet zudem den Vorteil, dass es in einem großen Maßstab leicht aus Na und (C₅H₆)₂, welche günstige Startmaterialien darstellen, synthetisiert werden kann.³ ELFFERDING führte daraufhin die Übertragung auf weitere Liganden durch.⁴

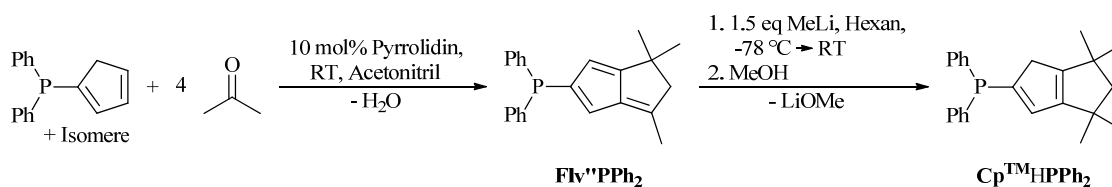


Schema 1: Allgemeine Darstellung der Cp-Phosphane und deren Isomerengleichgewicht.

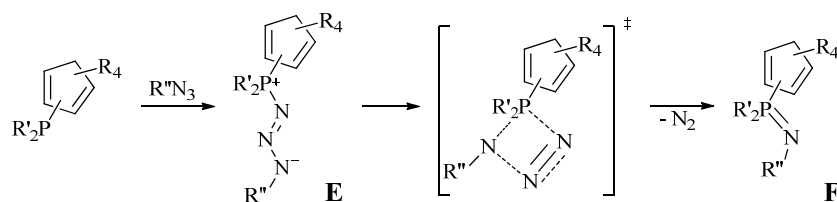
Die Reaktion zu den Cp-Phosphanen führt zuerst zur Bildung des kinetisch bevorzugten Isomers **A** (Schema 1). Es können jedoch in Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphoratom sowohl [1,5]-H-Shifts als auch [1,5]-phosphatrophe Umlagerungen am Cp-Ring beobachtet werden. LICHTENBERG untersuchte im Rahmen seiner Diplomarbeit durch aufwendige NMR-spektroskopische Untersuchungen die Isomerisierung verschiedener Cp-Phosphane. Er zeigte, dass die Phosphane Cp[#]HPMe₂⁵ und Cp[#]HPPh₂^{6,7} keine Reineisomere darstellen (Schema 2), wie es jedoch in der Literatur beschrieben wurde.⁸ Für Cp[#]HPPh₂ wurde eine langsame Isomerisierung von **A**^I zu **B**^I (Schema 2, I) mit einem Isomerenverhältnis von 30:70 im thermodynamischen Gleichgewicht in C₆D₆ beobachtet. Für Cp[#]HPMe₂ wurden die analogen Isomere **A**^{II} und **B**^{II} (Schema 2, II) sowie ein weiteres durch einen [1,5]-phosphotropen Shift entstandenes Isomer **C**^{II}, mit einem Isomerenverhältnis von 75:15:10 im thermodynamischen Gleichgewicht in C₆D₆ beobachtet. Die Phosphane (C₅H₅)PMe₂⁹ und (C₅H₅)PPh₂^{10,11} (Schema 2, III) liegen im thermodynamischen Gleichgewicht hauptsächlich in der vinyllischen Form vor.¹² Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit wurde die Isomerenzusammensetzung zu verschiedenen Zeitpunkten untersucht. Nach 7 h in C₆D₆ wurde eine Zusammensetzung von 2:71:27 gefunden.¹³ ELFFERDING untersuchte zudem die Isomerisierung von Cp^{Bu}HPMe₂, Cp^{Bu}HPPh₂ und Cp[#]HP(NMe₂)₂.^{4,8b}

Schema 2: Gefundene Isomerengleichgewichte für $\text{Cp}^{\#}\text{HPPPh}_2$, $\text{Cp}^{\#}\text{HPMe}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PPh}_2$.

Die Syntheseroute zur Bildung sterisch besonders anspruchsvoller Cp-Phosphane mit einer Tetrahydropentalen-Einheit wurde in der Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER durch PETROV^{2,14} beschrieben und später durch Arbeiten von ELFFERDING^{4,15} und im Rahmen der eigenen Diplomarbeit¹³ weiterentwickelt. Die Darstellung von $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPPh}_2$ wird in Schema 3 gezeigt.

Schema 3: Darstellung von $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPPh}_2$.

Das Phosphan wird anschließend mit einem Azid in einer STAUDINGER-Reaktion zum Phosphazen umgesetzt. Der erste Schritt der STAUDINGER-Reaktion (Schema 4) verläuft über einen nukleophilen Angriff des Phosphans an das terminale Stickstoffatom des Azids und führt zu der Bildung des sogenannten „STAUDINGER-Addukts“ (**E**), das z. T. isoliert und detektiert werden kann. Der zweite Schritt verläuft vermutlich intramolekular über einen viergliedrigen Übergangszustand.

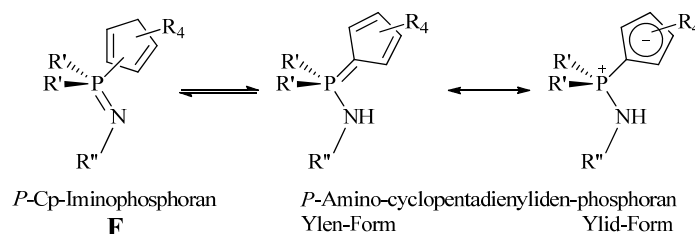


Schema 4: Mechanismus der STAUDINGER-Reaktion zur Darstellung der CpPN-Liganden.

Für die Reaktion werden oft niedrige Temperaturen und polare Lösungsmittel verwendet. Elektronenziehende Gruppen am Azid und elektronenschiebende Gruppen am Phosphoratom erhöhen die Substratreaktivität und somit die Reaktionsgeschwindigkeit. So sind z. B. bei den CpPN-Liganden die Reaktionen mit dem reaktiveren 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-(Dip-)Azid schneller als mit 1-Adamantyl-(Ad-)Azid. Sterische Effekte haben so gut wie keinen Einfluss auf die Bildung des „STAUDINGER-Addukts“. Die Stickstoff-Eliminierung kann hingegen durch große Substituenten am Stickstoff- und/oder Phosphoratom behindert werden.¹⁶ Bei der Reaktion von $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPPh}_2$ mit Ad-Azid wurde durch die Kombination zweier sterisch hoch anspruchsvoller Reaktanden ein sehr langsamer Zerfall des „STAUDINGER-Addukts“ beobachtet (10 d, THF, 60 °C).² In der eigenen Diplomarbeit konnte jedoch die

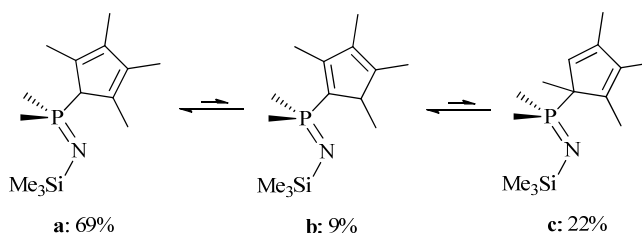
Reaktionsgeschwindigkeit durch die Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt werden (17 h, Toluol, 120 °C).¹³

Die Stickstoffabspaltung führt zur Bildung eines *P*-Cyclopentadienyl-(Cp-)iminophosphoranes (**F**), das in Abhängigkeit von der Natur des Ligandensystems (Reste R, R', R'') unter Bildung eines *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoranes tautomerisieren kann (Schema 5).



Schema 5: Tautomerengleichgewicht zwischen Iminophosphoran- und Aminophosphoranstruktur.

Je nach Art der Substituenten am Stickstoff oder am Cp-Ring, und somit der BRÖNSTEDT-Acidität der jeweiligen NH- bzw. CpH-Funktion, kann das Gleichgewicht in beide Richtungen gelenkt werden. Wenn die CH- und NH-Acidität vergleichbar sind, wird die Protonenwanderung reversibel und es können im Gleichgewicht beide Tautomere nachgewiesen werden. Bei der Substanzklasse der *P*-Cp-Iminophosphorane können in Analogie zu den Cp-Phosphanen aufgrund der Tendenz zu prototropen [1,5]-*Shifts* zusätzliche isomere Strukturen auftreten. Das Verhältnis lässt sich, wie im Falle der Cp-Phosphate, *via* ³¹P-NMR-Spektroskopie abschätzen. Während die *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorane Signale im Bereich von $\delta_P = 10$ bis 30 ppm zeigen, erscheinen die Signale der *P*-Cp-Iminophosphorane im Bereich von $\delta_P = 6$ bis -30 ppm. So liegen z. B. in Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoffatom die CpTMPN-Liganden entweder in der *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran {CpTMP^{Ph}N^{Ad}}H oder in der *P*-Cp-Iminophosphoran H{CpTMP^{Ph}N^{Dip}} Form vor (Kapitel 1.2.2, Abb. 4). Dies konnte sowohl in der NMR-spektroskopischen Charakterisierung als auch in der Kristallstrukturanalyse gezeigt werden.^{2,15} Von ELFFERDING wurden ausführliche Untersuchungen zu Cp[#]HMe₂NSiMe₃ und Cp^{Bu}PPh₂NHDip durchgeführt.⁴ Diese zeigen ein Gleichgewicht von mehreren Isomeren durch [1,5]-H-*Shifts* und im Cp[#]HMe₂NSiMe₃ auch durch [1,5]-phosphotrope Umlagerungen (Schema 6).

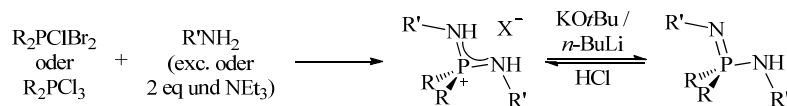


Schema 6: Isomere und Isomerenverhältnis des Cp[#]HMe₂PNSiMe₃-Liganden.

2.2.2 Iminophosphonamid-Liganden

Eine Möglichkeit der Synthese von NPN-Liganden wurde von CRISTAU *et al.* vorgestellt. In der ersten Stufe wird R₂PClBr₂ durch die Reaktion von R₂PCl (meist Ph₂PCl) mit Brom in CH₂Cl₂ dargestellt. Dieser kann daraufhin isoliert oder *in situ* mit einer Reihe primärer Amine (R'NH₂ mit R' = Alkyle, Aryle und funktionalisierte Alkyle) umgesetzt werden, um das [(NHR')₂R₂P⁺]⁻Salz zu erhalten.^{17,18} Analog kann R₂PCl₃^{19,20} verwendet werden. Anschließend können die Salze durch KO^tBu^{20b} oder durch *n*-BuLi²¹ in die

protonierten Liganden umgewandelt werden. In einigen Komplexsynthesen werden die Salze direkt mit 2 Äquivalenten *n*-BuLi in die Neutralliganden umgesetzt.^{21,22,23}

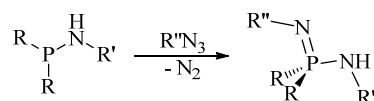


Schema 7: Darstellung von NPN-Liganden nach CRISTAU.

Eine zweite Möglichkeit ist die Reaktion von R_2PCl_2 (meist PhPCl_2) mit einem primären Amin, einer anschließenden Alkylierung des Phosphors²⁴ durch z. B. MeI ,²⁵ und Deprotonierung. Diese kann ebenfalls durch Metallalkyle wie z. B. M(allyl)_2 ($\text{M} = \text{Pd, Ni}$) durchgeführt werden, wodurch direkt die Komplexe dargestellt werden.^{26,27}

Einige Liganden, wie der $\text{NPN}^{\text{SiMe}_3}$ -Ligand,^{26,28} können durch die Reaktion von R_2PH ($\text{R} = \text{Et, Ph}$) mit zwei Äquivalenten $\text{R}'\text{N}_3$ dargestellt werden.^{20b}

Eine weitere Möglichkeit, um NPN-Liganden zu synthetisieren, ist die STAUDINGER-Reaktion (Kapitel 1.2.2) von Aminophosphanen mit organischen Aziden.^{29,30,31} Die Aminophosphane lassen sich dabei durch die Reaktion von Ph_2PCl mit dem Amin, mit dem silylierten Amin³⁰ oder mit dem deprotonierten Amin²⁹ darstellen.



Schema 8: STAUDINGER-Reaktion zur Darstellung von NPN-Liganden.

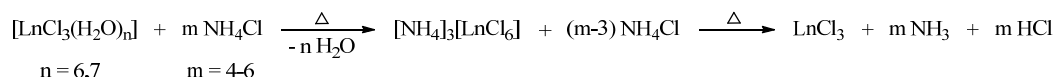
In der eigenen Arbeitsgruppe wurde in Kooperation mit RUFANOV³² der $\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}\text{H}$ -Ligand mit *tert*-Butyl-Gruppen an den Stickstoffatomen wieder aufgegriffen und dessen Organolanthanoid-Chemie untersucht. Den $\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}\text{H}$ -Liganden zeichnen vor allem die stark elektronenschiebenden *t*Bu-Gruppen aus, die diesen sehr basisch und zu einem starken Donor machen. Die Synthese des $\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}\text{H}$ -Liganden durch die STAUDINGER-Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PNH}^{\text{tBu}}$ und tBuN_3 in THF wurde durch RUFANOV erarbeitet. Dabei entsteht durch Rühren bei Raumtemperatur zunächst das STAUDINGER-Addukt, welches, durch anschließende Erwärmung auf 80 °C, Stickstoff abspaltet und zum gewünschten Produkt reagiert. $\text{Ph}_2\text{PNH}^{\text{tBu}}$ wird dabei in einer Reaktion von tBuNH_2 mit Ph_2PCl dargestellt. Der Ligand ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, welcher in Hexan und Pentan schwerlöslich, jedoch in Benzol, Toluol, Diethylether und THF löslich ist.

2.2.3 Seltenerdmetallhalogenide

Bei der Handhabung in nichtwässrigen Medien sind die wasserfreien Trichloride der Lanthanoide^{33,2} die am häufigsten verwendeten Startmaterialien. Jedoch ist die Herstellung von reinen, wasserfreien SEM-Halogeniden keine triviale Angelegenheit. Zum Beispiel kann eine thermische Dehydratisierung der Hydrate nicht einfach durchgeführt werden, da die HX -Eliminierung ($\text{X} = \text{Cl}$,³⁴ Br , I ³⁵) thermodynamisch günstiger ist als die Wasser-Eliminierung und auf diese Weise Oxohalogenide erhalten werden.

Die Ammoniumhalogenid-Methode ist die meist angewandte synthetische Methode für die Dehydratisierung der Aquakomplexe $[\text{LnX}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n = 6, 7$). Bei dieser effizienten Methode, die für alle SEM angewendet werden kann, werden die Edukte mit einem großen Überschuss NH_4Cl über einen längeren Zeitraum bei hohen Temperaturen behandelt. Hierbei verdrängen Chloridoliganden zunächst die

Aqualiganden aus der Koordinationssphäre. Die thermische Zersetzung der Chlorometallate liefert schließlich SEM-Trichloride (Schema 9).^{36,37}



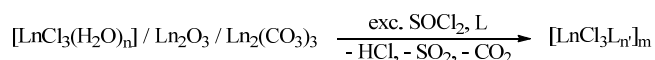
Schema 9: Ammoniumchlorid-Methode zur Darstellung wasserfreier SEM-Halogenide.

Die Bromide und Iodide von Sm und La lassen sich analog zu der Ammoniumhalogenid-Methode aus Ln_2O_3 und NH_4Br oder NH_4I herstellen, jedoch ist die Synthese etwas schwieriger durchzuführen.³⁶ Eine weitere, relativ einfache, aber teure Synthesemethode für die Darstellung der SEM-Trichloride ist das Erhitzen von Ln-Metall mit Thionylchlorid.^{38,39} Die Herstellung aus den Lanthanoidmetallen durch Umsetzung mit I_2 , Br_2 oder HgI_2 ist ebenfalls möglich.³³

Alle diese Synthesen haben gemeinsam, dass spezielle Apparaturen und sehr hohe Temperaturen (bis 400 °C; Feinvakuum) sowie über mehrere Tage laufende Temperaturprogramme, die sorgfältig ausgewählt werden müssen, benötigt werden.³⁷ Zudem ist eine nachfolgende Sublimation erforderlich, um das Produkt mit einem hohen Grad an Reinheit zu erhalten.

Solventkomplexe der Seltenerdmetallhalogenide

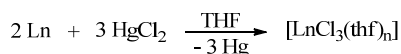
Basenfreie Lanthanoidtrihalogenide, LnX_3 , der größeren Kationen ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, KZ = 9) neigen aufgrund ihrer koordinationspolymeren Struktur zu einer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eignen sich in vielen Fällen weniger gut als Startmaterialien. Aus diesem Grund bieten die Komplexe der Lanthanoid(III)-halogenide mit einfachen Donoren wie THF und DME für viele Anwendungen eine gute Alternative zu den wasserfreien Halogeniden.⁴⁰ Die THF-Addukte sind leicht aus den wasserfreien, nicht-solvatisierten Trihalogeniden durch SOXHLET-Extraktion zu erhalten.^{41,42} In den letzten Jahren wurden vermehrt Eintopfsynthesen für die Darstellung von Lanthanoidhalogenid-Addukt-Komplexen entwickelt.^{2,33} Die zumeist verwendete Syntheseroute beinhaltet SOCl_2 als Dehydratisierungsreagenz.⁴³ Dabei kann von $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$,^{39,44} Ln_2O_3 ,^{45,46} oder $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ ⁴⁵ in THF oder in DME ausgegangen werden (Schema 10). Diese Synthese wurde im eigenen Arbeitskreis auf die späten Lanthanoide sowie auf Y erfolgreich erweitert ($[\text{LnCl}_3\text{L}_{n'}]_m$ mit L = thf: Y, Er, Yb, Lu; L = dme: Sc, Y, Sm).²



L = dme: Ln = Nd, Pr, Ce, La, (m = 2), Ln = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Tb, Gd, Eu (m = 1), n' = 2;
L = thf: Ln = Sc, Sm, Nd, Pr, n' = 2; Gd, n' = 4.

Schema 10: Überführung von $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, Ln_2O_3 oder $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ mit Thionylchlorid in Solventospezies.

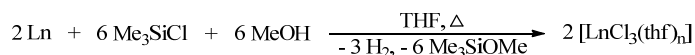
Die direkte Behandlung von Lanthanoidmetall mit Quecksilber(II)-chlorid in THF liefert ebenfalls die gewünschten Addukte (Schema 11).^{47,48} Ein signifikantes Problem bei dieser Methode ist die Entfernung des metallischen Quecksilbers und überschüssigen Lanthanoidmetalles. Wegen der schlechten Löslichkeit der meisten $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_n]$ Komplexe ist der Verlust an gewünschtem Produkt beim Abfiltrieren der metallischen Überreste sehr groß.⁴⁹



Ln = Yb, n = 3; Er, n = 3.5; Sm, n = 2; Nd, n = 1.5

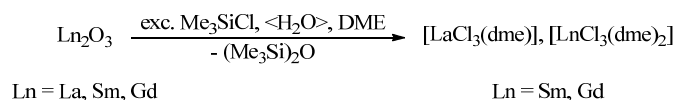
Schema 11: Überführung von Lanthanoidmetallen mit HgCl_2 in Chloridokomplexe.

Eine alternative Route, um zu $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_x]$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Pr, Sm, Dy, Yb}$; $x = 1.5, 2, 3, 3.5$) zu gelangen ist die Synthese aus Lanthanoidmetallen mit Me_3SiCl und Methanol in THF (Schema 12).⁵⁰



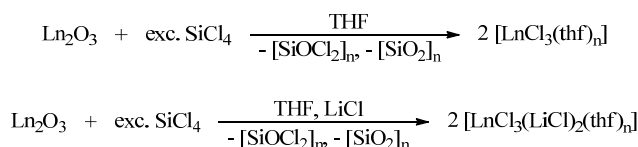
Schema 12: Überführung von Lanthanoidmetallen mit Me_3SiCl in Chloridokomplexe.

DME-Komplexe für La, Pr, Sm und Gd wurden von PETRICEK *et al.* aus den Oxiden, Me_3SiCl und H_2O in DME hergestellt (Schema 13).^{51,52}



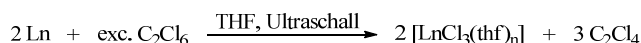
Schema 13: Überführung von SEM-Oxiden mit Me_3SiCl in Chloridokomplexe.

Eine weitere in einem Patent beschriebene Synthese stellt die Umsetzung von SEM-Oxiden mit z. B. SiCl_4 in einem koordinierenden Lösungsmittel dar. Die entsprechenden Addukte werden z. B. durch Filtration von den als Nebenprodukte anfallenden Metalloxiden oder Metallchloroxiden getrennt (Schema 14, oben).⁵³ Ebenfalls möglich ist der Zusatz von z. B. ca. 8 Äquivalenten LiCl , wodurch $[\text{LnCl}_3(\text{LiCl})_{\approx 2}]$ -Lösungen erhalten werden können (Schema 14, unten).⁵⁴



Schema 14: Überführung von SEM-Oxiden mit z. B. SiCl_4 in Chloridokomplexe.

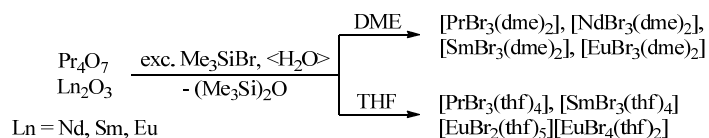
Eine effiziente Synthese ausgehend vom entsprechenden Lanthanoidmetall wurde von DEACON *et al.* entwickelt und verläuft *via* Umsetzung des Metalles mit einem Überschuss Hexachloroethan (Schema 15). Die gewünschten Addukte mit den Lösungsmitteln THF,^{55,49} DME oder MeCN⁴⁰ werden so in hohen Ausbeuten erhalten.



Schema 15: Überführung von Lanthanoidmetallen mit Hexachloroethan in die Chloridokomplexe.

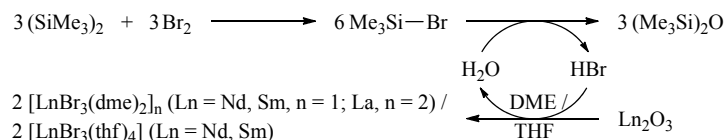
Wegen der sehr niedrigen Löslichkeit in etherischen Lösungsmitteln werden die solvatisierten Trichloride der frühen Lanthanoide (La–Sm) nur selten als Ausgangsstoffe verwendet, sondern die besser löslichen solvatisierten SEM-Tribromide und -iodide. DEACON *et al.* beschreiben die Synthese der Bromide und Iodide $[\text{LnX}_3(\text{thf})_{3.5}]$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Yb}$) über eine Reduktion von Quecksilberiodid durch elementare Lanthanoide in THF.⁴⁸ Diese Synthese zeigt wieder die gleichen Nachteile wie die oben beschriebene Synthese der entsprechenden Chloride. Ebenfalls möglich ist die direkte Reaktion von Iod mit elementarem SEM in THF, um $[\text{LnI}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, n} = 4$; Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Tm, Y, n = 3.5) zu erhalten.⁵⁶ Ein Problem dieser Synthese ist die unerwünschte Bildung von *At*-Komplexen bei den frühen Lanthanoiden.^{57,56,58} Eine elegante Methode, welche von WATKIN *et al.* für die frühen Lanthanoide entwickelt wurde, um die *At*-Komplex-Bildung zu verhindern, ist die direkte Reaktion von Iod mit elementarem Lanthanoid in 2-Propanol. Hierbei wird $[\text{LnI}_3(\text{HO}i\text{Pr})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$) erhalten,⁵⁹ das durch Extraktion in THF in die entsprechenden THF-Addukte überführt wird.⁶⁰ Eine weitere Methode zur Darstellung der Bromide $[\text{LnBr}_3(\text{L})_n]$ (L: thf/dme Ln = La: n = 4/2, Yb: n = 3/2),⁴⁰ und Iodide

$[\text{LnI}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, n = 4; \text{Nd}, n = 3.5$)^{35,61} ist die Reduktion von Dibrommethan oder Diiodmethan durch das Metall in dem gewünschten Lösungsmittel als Donor. Für die Herstellung von $[\text{LnBr}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) und $[\text{LnBr}_3(\text{dme})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) entwickelte PETRICEK angelehnt an die Me_3SiCl Methode, eine Synthese mit Me_3SiBr bei der von den Oxiden ausgegangen wird (Schema 16). Diese Synthese hat jedoch zwei große Nachteile. Zum einen wird ein sehr großer Überschuss von 29–82 Äquivalenten Me_3SiBr verwendet, zum anderen ist Me_3SiBr nicht einfach zu handhaben.⁶²



Schema 16: Überführung verschiedener Lanthanoidoxide in die jeweiligen Bromid-Addukte mit Me_3SiBr nach PETRICEK.

Für die Herstellung der solvatisierten Bromide von Neodym und Samarium aus den jeweiligen Oxiden wurde im eigenen Arbeitskreis durch PETROV eine neue Eintopfsynthesemethode entwickelt.² Dabei werden die Oxide mit dem leicht zu handhabenden Hexamethyldisilan und Brom behandelt, wobei *in situ* Me_3SiBr erzeugt wird, das durch Feuchtigkeitsspuren in den Oxiden zu Hexamethyldisiloxan und HBr reagiert. Dieses wiederum bildet mit den Oxiden die jeweiligen Lanthanoidbromide und H_2O , womit sich ein wasserkatalysierter Kreislauf bildet (Schema 17). Die Synthese erfolgt in fast quantitativer Ausbeute. Die Reinigung von nicht umgesetztem Oxid wurde durch das Lösen dieser in einer Mischung von CH_2Cl_2 und THF (1:1) und anschließender Filtration über Celite® vorgenommen. In der eigenen Diplomarbeit gelang basierend auf dieser Synthese die Darstellung von $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ aus Lanthanoxid. Als eine gute und einfache Reinigung erwies sich hierbei eine nachfolgende, mehrfache Heiß-Extraktion mit DME. Die dimere Struktur wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt.¹³

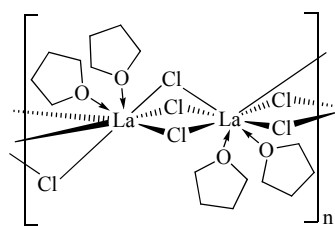


Schema 17: Überführung von SEM-Oxiden in die Bromid-Addukte mit *in situ* hergestelltem Me_3SiBr nach PETROV.

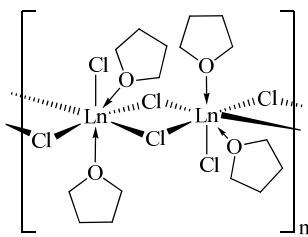
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Laufe der Jahre viele synthetische Zugänge zu den wasserfreien Lanthanoidhalogeniden bzw. deren Addukten entwickelt worden sind. Dennoch sollte betont werden, dass viele dieser Reaktionen auf der Verwendung der sehr teuren Lanthanoidmetalle (La (99.9%, Pulver) - 542€/mol; vgl. La_2O_3 (99.9%, Pulver) - 25€/mol)⁶³ basieren. Diese Routen sollten daher für die mittleren und späteren Lanthanoide vermieden werden (Eu (99.9%, Pulver) - 29480€/mol; Lu (99.9%, Pulver) - 34293€/mol).⁶³

Koordinationschemie der Seltenerdmetallhalogenid-Addukte

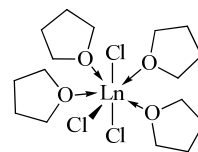
Die solvatisierten Halogenide weisen eine breite Variation stöchiometrischer Zusammensetzungen und Strukturtypen auf. Die reiche Koordinationschemie zeigt sich in mehreren Festkörperstrukturen, die durch Variation der Kristallisationsbedingungen und der Darstellungsart erhalten werden können. Als Beispiel sei die Reihe der THF-Addukte in Abb. 1 gezeigt.⁴⁴



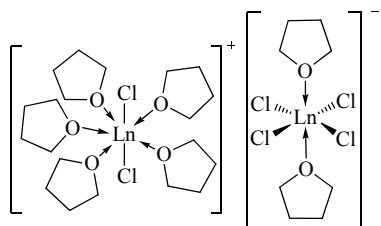
polymeres achtfach koordiniertes
 $[\text{La}(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_2]_n^{55}$



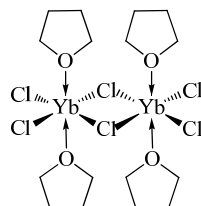
polymeres siebenfach koordiniertes
 $[\text{LnCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce},^{64}$
 $\text{Pr},^{44} \text{Nd},^{64} \text{Y}^{67}$)



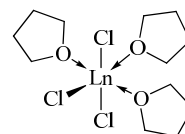
monomeres siebenfach koordiniertes
 $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd},^{65} \text{Sm},^{66}$
 $\text{Eu},^{68} \text{Gd}^{44}$)



ionisches sieben-/sechsfach koordiniertes
 $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_3]^+[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]^-$ ($\text{Ln} = \text{Y},^{67,69}$
 $\text{Gd},^{55} \text{Tb},^{64} \text{Dy},^{72,73} \text{Er},^{55} \text{Yb}^{74}$)



dimeres sechsfach koordiniertes
 $[\text{YbCl}_3(\text{thf})_2]_2^{49}$

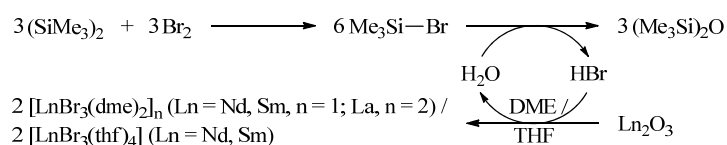


monomeres sechsfach koordiniertes
 $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Yb},^{49,70} \text{Lu}^{71}$)

Abb. 1: Kristallografisch charakterisierte Komplexe der SEM-Trihalogenid-thf-Addukte.

Es wurden auch einige Strukturen von hydratisierten THF-Komplexen vom Typ $[\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln} = \text{La},^{55,75} \text{Ce},^{47,76} \text{Nd}^{44}$) gefunden. Diese sind relevant für die Verwendung von LnCl_3 -Lösungen in THF unter Bedingungen, wie sie oft in organischen Synthesen verwendet werden.⁵⁵

Die Chloride der SEM mit großem Ionenradius sind aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit für die meisten Reaktionen nicht geeignet, jedoch sind die besser löslichen Bromide und Iodide der SEM meist nur aus den teuren Metallen darstellbar. In der eigenen Diplomarbeit gelang die Darstellung von $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ aus La_2O_3 durch die Übertragung der im eigenen Arbeitskreis entwickelten Synthesvorschrift für die Darstellung von $[\text{LnBr}_3(\text{dme})_2]$ und $[\text{LnBr}_3(\text{thf})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$).²



Da diese Syntheseroute eine einfache und durch die Verwendung der Oxide eine sehr günstige Alternative für die herkömmlichen Synthesen dargestellt, sollte die Übertragung dieser Reaktion für die Synthese von weiteren SEM-Bromiden und -Iodiden untersucht werden.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

2.4.1 SEM-Halogenide als Ausgangsstoffe für SEM-Verbindungen

Darstellung der SEM-Chloride

Als SEM-Ausgangsstoffe wurden in den meisten Reaktionen die SEM-Chloride $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sm}, n = 2$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}, n = 1$) bzw. $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Yb}, n = 3$; $\text{Ln} = \text{Y}, n = 2.5$; $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, n = 2$) verwendet. Diese wurden im eigenen Arbeitskreis in einer zweistufigen Synthese aus den jeweiligen Oxiden dargestellt. Zunächst wurden Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) mit konz. HCl in die hydratisierten Trichloride überführt. Anschließend wurden diese mit Thionylchlorid in DME oder THF dehydratisiert und gleichzeitig in die leicht zu handhabenden DME- oder THF-Addukte überführt (Abb. 2).² Für die Darstellung von $[\text{CeCl}_3(\text{dme})]$ wurde kommerziell erhältliches $[\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7]$ verwendet. Die Darstellung des CeCl_3 -thf-Addukts gelang auf diese Weise nicht.

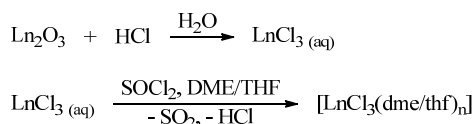


Abb. 2: Darstellungsweg zu den in dieser Arbeit verwendeten SEM-Ausgangsstoffen.

Die Verwendung der DME-Addukte hat den Vorteil, dass diese problemlos in der *Glovebox* über einen sehr langen Zeitraum gelagert werden können, wohingegen die entsprechenden THF-Addukte mit der Zeit THF-Moleküle verlieren und damit eine unstöchiometrische Zusammensetzung annehmen.⁶⁰ Doch sind die THF-Addukte für die Darstellung von Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden, welche die Koordination eines THF-Moleküls für die Stabilisierung des Produktes oder während der Reaktion benötigen (beispielsweise bei der Darstellung der SEM-Alkyle - 3.4.1), besonders wichtig. Da THF und DME in Folgereaktionen dieser Edukte häufig eine unerwünschte Etherspaltung zeigten, wurden im eigenen Arbeitskreis die gegenüber Etherspaltung stabileren Tetrahydropyran (THP)-Komplexe ebenfalls dargestellt.⁷⁷

Für die Addukte der SEM-Halogenide sind viele unterschiedliche Strukturen und somit auch mehrere unterschiedliche Zusammensetzungen bekannt (Kapitel 2.2.3). Deswegen ist die richtige Ermittlung der Stöchiometrie dieser Verbindungen von besonderer Wichtigkeit für die weitere Synthese aus diesen Ausgangsstoffen. Für die Bestimmung der Zusammensetzung wurde neben der CHN-Analyse eine argentometrische Chloridgehaltbestimmung durchgeführt. Eine weitere Methode, die angewendet werden kann, ist die Ermittlung des Metallgehalts durch eine komplexometrische Titration mit Xylenolorange als Indikator und einer EDTA-Maßlösung.⁷⁸

Darstellung von SEM-Bromiden

Die Darstellung von $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$ erfolgte analog zu der Synthese von $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ (Schema 18).

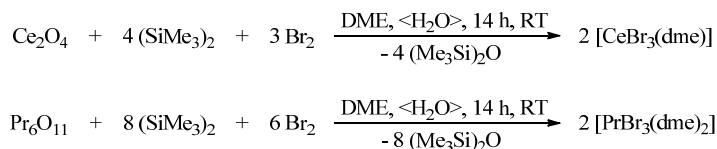


Schema 18: Darstellung von $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$ aus Lanthanoxid.

Die deutlich bessere Löslichkeit der Verbindung $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$ im Vergleich zu $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ ermöglicht eine Reinigung bzw. die Entfernung des nicht reagierten La_2O_3 durch Extraktion mit einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ -

Lösung. Dies bietet gegenüber dem dme-Addukt einen deutlichen Vorteil. Die Elementaranalyse und die Bromidgehaltbestimmung weisen für das $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$ auf die gleiche Zusammensetzung hin wie sie in der Literatur unter anderem durch Kristallstrukturanalysen bereits bewiesen wurde.⁴⁰

Als nächstes wurde die Übertragung der Reaktion auf Cer und Praseodym untersucht. Bei den Reaktionen ausgehend von $\text{Ce}_2^{+IV}\text{O}_4$ bzw. $\text{Pr}_2^{+III}\text{Pr}_4^{+IV}\text{O}_{11}$ müssen die Metalle zudem in die Oxidationsstufe +3 reduziert werden. Dies geschieht durch die Oxidation von $(\text{SiMe}_3)_2$ zu $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$. Die Redoxreaktionen in DME sind in Schema 19 dargestellt.



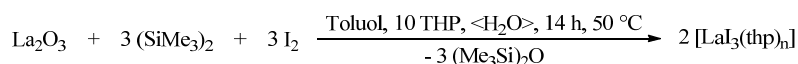
Schema 19: Darstellung von $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$ und $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$ aus den Oxiden.

Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in CH_2Cl_2 und DME wurden diese wie bei $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ mittels einer Heißextraktion mit DME gereinigt. Die Elementaranalyse belegt die jeweilige Zusammensetzung: $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$ und $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$. Die Zusammensetzung der Verbindung $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$ wird ebenfalls in der Literatur beschrieben und durch eine Kristallstruktur als monomolekulare Verbindung bestätigt.⁶² Die Verbindung $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$ wurde bisher nicht beschrieben.

Versuche $[\text{YBr}_3(\text{thf})_n]$, $[\text{YBr}_3(\text{dme})_n]$ oder $[\text{YBr}_3(\text{thp})_n]$ aus Y_2O_3 darzustellen gelangen nicht, in allen Fällen konnte lediglich das Edukt reisoliert werden.

Darstellung von SEM-Iodiden

Die SEM-Iodide sind, z. B. bei der Darstellung der homoleptischen SEM-Benzyle (Kapitel 4.2.3),⁵⁶ häufig verwendete Ausgangsverbindungen. Daher war das Interesse groß, mittels einer zu den SEM-Bromiden analogen Synthese die Darstellung der SEM-Iodide zu untersuchen. Bei dem für diese Reaktion postulierten Reaktionszyklus (Kapitel 2.2.3) entsteht Iodwasserstoff (HI) aus Si_2Me_6 , Spuren von Wasser und Iod. In der Anwesenheit von HI kann jedoch leicht eine Etherspaltung von THF oder DME initiiert werden, daher können diese Lösungsmittel bei dieser Reaktion nicht verwendet werden. Als erstes wurde daher die Reaktion in reinem Toluol untersucht. Allerdings konnte auch nach zwei Wochen Reaktionszeit keine Reaktion beobachtet werden. Als nächstes wurde die Reaktion in Toluol mit etwa 10 Äquivalenten Tetrahydropyran (THP) untersucht, da THP eine geringe Tendenz zur Etherspaltung aufweist. Die Reaktion aus La_2O_3 ist in Schema 20 dargestellt.



Schema 20: Darstellung von $[\text{LaI}_3(\text{thp})_n]$ aus Lanthanoxid.

Gemäß der niedrigen Werte in der Elementaranalyse und der Iodbestimmung und da sich das Produkt nicht komplett in Wasser löst, ist ersichtlich, dass das Rohprodukt neben dem gewünschten Produkt nicht reagiertes La_2O_3 enthielt. Eine Extraktion in reinem CH_2Cl_2 war wegen der geringen Löslichkeit des Produkts in diesem Lösungsmittel nicht möglich. Als erfolgreiche Methode erwies sich die Heißextraktion mit THF. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. In dem ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ konnten nur THF- und keine THP-Signale

beobachtet werden. Durch die Heißextraktion mit einem berschuss an THF wurden somit die THP-Moleküle aus der Koordinationssphäre des Lanthans vollständig verdrängt. Die Elementaranalyse weist auf eine Zusammensetzung von vier THF Molekülen pro LaI_3 hin. Diese Zusammensetzung stimmt mit der in der Literatur beobachteten und durch Kristallstrukturanalyse bestätigten Stöchiometrie von $[\text{LaI}_3(\text{thf})_4]$ überein.^{56,79}

Der Versuch $[\text{YI}_3(\text{thp})_n]$ auf analoge Weise darzustellen war nicht erfolgreich. Wie bei den Versuchen Yttrium-Bromid darzustellen, konnte lediglich das Edukt reisoliert werden.

2.4.2 Neues zu den CpPN-Liganden

Molekülstruktur von Flv^+PPh_2

Während der Darstellung des $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$ (Schema 3) wurden durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei 5 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange Einkristalle von Flv^+PPh_2 erhalten. Verbindung Flv^+PPh_2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 21/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur und Valenzstrichformel sind in Abb. 3 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

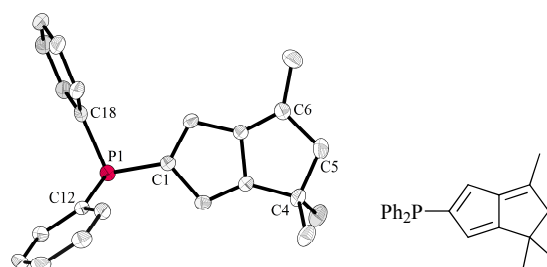


Abb. 3: Molekülstruktur (links) und Valenzstrichformel (rechts) von Flv^+PPh_2 . Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Flv^+PPh_2 .

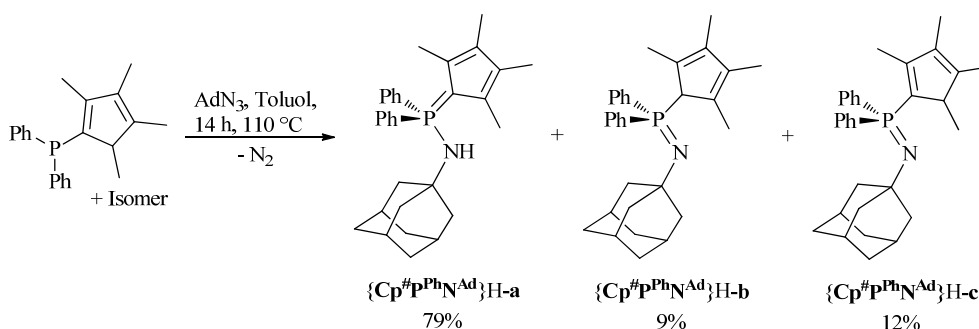
	Flv^+PPh_2		Flv^+PPh_2
P–C1	1.811(2)	C1–P–C12	101.6(1)
P–C12	1.839(2)	C1–P–C18	103.0(1)
P–C18	1.842(2)	C _{Ph} –P–C _{Ph}	103.0(1)

Die Struktur unterscheidet sich bezüglich der Bindungslängen und -winkel kaum von der Struktur des durch Methylierung von Flv^+PPh_2 darstellbaren $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$ ^{2,14} oder von der Struktur des LEWIS-Säure-Base-Addukts des Flv^+PPh_2 und AlMe_3 mit Koordination über das Phosphoratom.⁴

Die Molekülgeometrie um das Phosphoratom lässt sich als trigonale Pyramide beschreiben, mit Winkeln um das Phosphoratom zwischen 101.6(1)–103.0(1)°. Die Molekülgeometrie und die P–C_{Ph}-Bindungslängen (1.839(2) und 1.842(2) ) hneln stark denen von Ph_3P ($\text{P}^{\text{TM}}\text{C}_{\text{Ph}}$: 1.83 ).⁸⁰ Der ungesättigte Cp-Ring ist annähernd planar; die Abweichung von einer idealen Ebene beträgt maximal 0.004 . Der annellierte Fnftring liegt ebenfalls fast planar in dieser Ebene während die sp^3 -hybridisierten-Kohlenstoffatome C4 und C5 von dieser nur leicht abweichen (0.05 ).

Der $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Ligand

Ligand $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ wurde von PETROV im Rahmen seiner Dissertation erstmals dargestellt. Die Reaktionsdauer betrug 10 Tage in refluxierendem THF.² Die langsame Reaktion lässt sich, wie bei der in der Einleitung beschriebenen Reaktion von $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$ mit AdN_3 (Kapitel 2.2.1), auf die sterisch anspruchsvollen Reaktionspartner zurückführen. Da im Rahmen der eigenen Diplomarbeit die Verwendung von höheren Temperaturen die Reaktion zum $\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden stark beschleunigt hat, wurde die Synthese von $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ in Toluol bei 110 °C untersucht (Schema 21). Die Reaktion war nach 14 h gemäß ^{31}P -NMR-Spektroskopie abgeschlossen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der Kristallisation aus Hexan wurde der Ligand als gelber, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 62% isoliert.



Schema 21: Synthese des $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden.

Im Gegensatz zu $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ ist $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ nur leicht luftempfindlich und kann einige Tage an der Luft gelagert werden. Zudem weist die Charakterisierung des $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden über ^{31}P -NMR-Spektroskopie drei isomere Formen (**a–c**) auf, welche nicht für den $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden beobachtet werden. Die *P*-Cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur (**a**, $\delta_{\text{P}} = 12.3$ ppm) ist die dominanteste (79% ermittelt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum). Die Tautomere mit geringerem Anteil **b** ($\delta_{\text{P}} = -10.7$ ppm, 9%) und **c** ($\delta_{\text{P}} = -25.6$ ppm, 12%) wurden den *P*-allylisch (**b**) und *P*-vinylisch (**c**) gebundenen *P*-Cp-Iminophosphoranen zugeordnet. Dieses Isomerengemisch führt nach Metallierung zu einem ^{31}P -NMR-Signal, während nach einer Reprotonierung wieder diese drei ^{31}P -NMR-Signale im thermodynamischen Gleichgewicht beobachtet werden.

Die Differenz der chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von Isomer **b** gegenüber Isomer **c** (14.9 ppm) entspricht in etwa dem häufig beobachteten Unterschied zwischen der Verschiebung eines allylisch gebundenen und eines vinylisch gebundenen Phosphorfragmentes, z. B. bei den Cp-Phosphanen oder CpPN-Isomeren.^{2,4,15,8} Zudem stimmen die Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale sehr gut mit Signalen für CpPN-Liganden mit analogen Isomeren überein. So liegen die ^{31}P -NMR-Signale von $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ bei $\delta_{\text{P}} = 9.6$ ppm und das von $\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ bei $\delta_{\text{P}} = 15.6$ ppm, welche jeweils als Reinisomere in der *P*-Cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur beobachtet werden. Der Ligand $\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{H}$, welcher als Reinisomer in der *P*-vinylisch gebundenen *P*-Cp-Iminophosphoran-Struktur beobachtet wird, weist ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta_{\text{P}} = -15.8$ ppm auf. Durch den elektronenziehenden Dip-Rest am Stickstoffatom liegt dieses zum tieferen Feld verschoben verglichen mit Isomer **c**.

Die ^1H -NMR-Signale konnten wegen des geringen Anteils der Tautomere **b** und **c** nur für Isomer **a** zugeordnet werden. Hinzu kommt, dass sich das System bei der Aufnahme der NMR-Spektren durch die lange Reaktion und Aufarbeitung im thermodynamischen Gleichgewicht befand, sodass NMR-Spektren mit erhöhtem Anteil von **b** oder **c** nicht beobachtet wurden. Es sei jedoch anzumerken, dass keine

Protonen-Signale im Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 4$ und 6.5 ppm beobachtet wurden. Diese für ein olefinisch gebundenes Proton charakteristische Verschiebung würde für ein Isomer mit einer α -Cp-gebundenen Methylgruppe sprechen, wie es im $\{\text{Cp}^{\#}\text{HPMe}_2\text{NSiMe}_3\}$ -Ligand gefunden wurde (Kapitel 2.2.1, Schema 6, c). Zudem wird für das Phosphan $\text{Cp}^{\#}\text{HPPh}_2$ nur ein allylisch- (Kapitel 2.2.1, Schema 2, **A**^I) und ein vinyllisch-gebundenes Isomer (Kapitel 2.2.1, Schema 2, **B**^I) beobachtet. Dies spricht ebenfalls für das Vorhandensein der beiden Isomere **b** und **c** und gegen die Isomere mit H-Atom in γ -Cp-Position oder mit α -Cp-gebundener Methylgruppe.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei Raumtemperatur wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange Einkristalle erhalten. Aus dem Isomerengemisch konnte die thermodynamisch stabilste *P*-Cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur **a** kristallisiert werden (Abb. 4). Verbindung $\{\text{Cp}^{\#}\text{PPhN}^{\text{Ad}}\}\text{H-a}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei beide unabhängige fast identische Moleküle darstellen (I und II). In einem der beiden unabhängigen Moleküle (II) wurde für die *N*-Adamantyl-Gruppe ein fehlgeordnetes Modell gefunden und verfeinert (62:38). Die beobachteten kleinen Unterschiede bezüglich der Bindungslängen und -winkel in den Molekülen sind das Resultat von Packungseffekten. Daher ist nur die Molekülstruktur von Molekül I in Abb. 4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für I sind in Tabelle 2 aufgeführt.

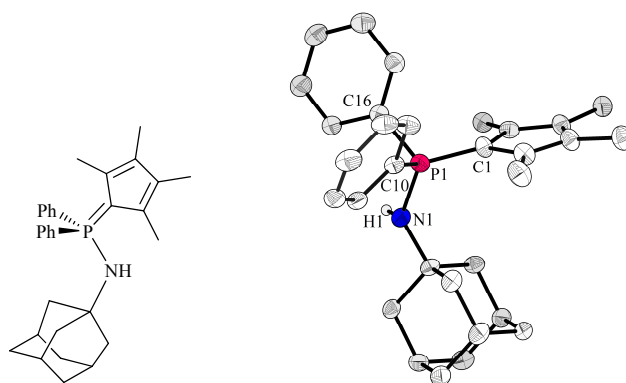


Abb. 4: Molekülstruktur von Ligand $\{\text{Cp}^{\#}\text{PPhN}^{\text{Ad}}\}\text{H-a}$. Molekül I ist dargestellt. Die Wasserstoffatome, außer das N-H-Atom, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Ligand $\{\text{Cp}^{\#}\text{PPhN}^{\text{Ad}}\}\text{H-a}$ (I).

$\{\text{Cp}^{\#}\text{PPhN}^{\text{Ad}}\}\text{H-a}$ (I)		$\{\text{Cp}^{\#}\text{PPhN}^{\text{Ad}}\}\text{H-a}$ (I)	
N–P	1.667(4)	C1–P–N	118.3(2)
P–C1	1.706(3)	C10–P–C16	102.1(2)
P–C10	1.815(4)	C1–P–C10	113.2(2)
P–C16	1.824(3)	C1–P–C16	112.2(2)
N–C _{Ad}	1.489(5)	P–N–C _{Ad}	125.9(3)

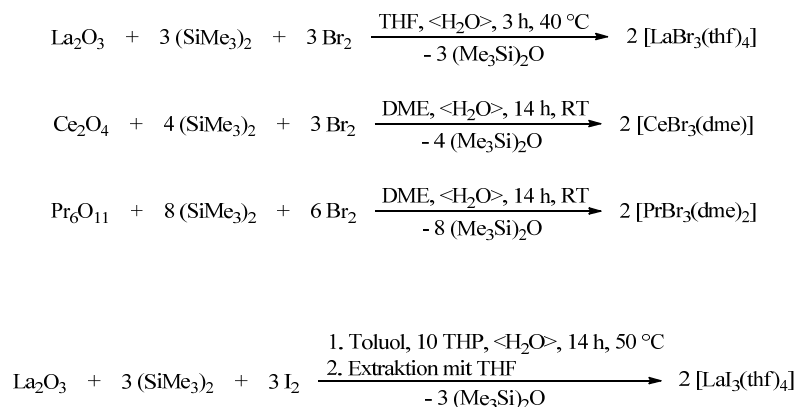
Die Struktur des Liganden ähnelt stark der der $\{\text{Cp}^{\#}\text{PMeN}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -^{81,2} und $\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden.¹⁵ Der Cp-Ring ist fast planar. Die größte Abweichung von einer idealen Ebene ist 0.004 Å. Die C–C-Bindungen des Cp-Rings sind konjugiert und besitzen eine durchschnittliche Bindungslänge von $\text{C–C} = 1.412$ Å und eine maximale C–C-Bindungslängendifferenz von 0.082 Å. Das Phosphoratom hat eine tetraedrische Umgebung mit Winkeln um das Phosphoratom zwischen 102.1(2)–118.3(2)°.

Die P–C1-Bindungslänge ist mit 1.706(3) Å relativ kurz, ähnelt aber stark der in $\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ (1.704(2) Å) und kann mit der P–C_{Cp}-Bindungslänge von 1.718(2) Å in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ ⁸² verglichen werden.

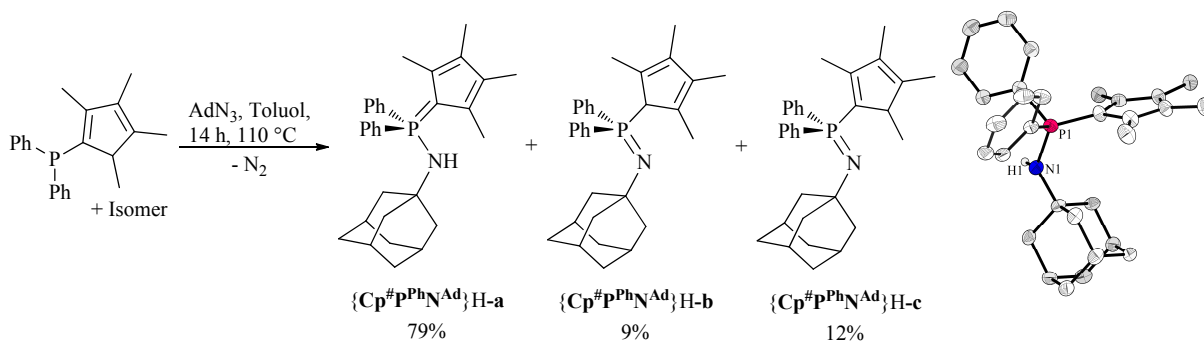
Die P–N-Bindungslänge ist dagegen eher lang, jedoch mit 1.667(4) Å ebenfalls in dem gleichen Bereich wie bei den anderen CpPN-Liganden mit *P*-Cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur ($\{\text{Cp}^{\text{PMe}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$: 1.659(2) Å und $\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$: 1.652(2) Å). Die P–N-Bindungslänge ist länger als in ähnlichen Iminophosphoranen wie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}(\text{tert-Bu})$ (1.543(2) Å)⁸³ und kann etwas besser mit den Werten von Phosphoniumsalzen verglichen werden, z. B.: $[\text{Ph}_3\text{P-NH}(\text{iso-Pr})]\text{Br}$ (P–N = 1.621(3) Å).⁸³

2.5 Zusammenfassung

Der Schlüssel für die erfolgreiche Synthese von SEM-Komplexen besteht in der richtigen Wahl der verwendeten Startmaterialien und somit der Lantanoidausgangsstoffe. Die Chloride der SEM mit großem Ionenradius eignen sich durch ihre schlechte Löslichkeit für die meisten Reaktionen nicht, jedoch sind die Bromide und Iodide der SEM meist nur aus den teuren Metallen darstellbar. In diesem Kapitel konnten neue Synthesen für die SEM-Bromide: $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$, $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$ und $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$ sowie erstmals ein SEM-Iodid: $[\text{LaI}_3(\text{thf})_4]$ entwickelt und optimiert werden, die alle von den preiswerten SEM-Oxiden ausgehen.



Zudem wurde die Synthese des Liganden $\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Ph} \text{N}^\text{Ad}\} \text{H}$ optimiert, sodass dieser, erstmals nach relativ kurzer Reaktionszeit, mit einer hohen Ausbeute erhalten werden kann. Die Charakterisierung des Liganden über ^{31}P -NMR-Spektroskopie weist drei isomere Formen (**a–c**) auf. Die Zuordnung wurde ausführlich diskutiert. Überdies konnte aus dem Isomerengemisch die thermodynamisch stabilste *P*-Cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur **a** kristallisiert werden.



2.6 Literaturverzeichnis

- (1) a) Y. G. Golobolov, I. N. Zhmurova, I. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472; b) Y. G. Golobolov, I. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
- (2) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (3) T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- (4) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (5) M. Visseaux, A. Dormond, M. M. Kubicki, C. Moïse, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 95-106.
- (6) J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dormond, C. Moïse, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1429-1432.
- (7) H. Schumann, T. Ghodsi, L. Esser, E. Hahn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 591-594.
- (8) a) C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Marburg, **2009**; b) C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2000-2006.
- (9) D. Morcos, W. Tikkanen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 15-18.
- (10) J. H. Brownie, M. C. Baird, *Organometallics* **2007**, *26*, 1433-1443.
- (11) G. G. Garvin, T. J. Sloan, R. Puddephatt, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1797-1802.
- (12) F. Mathey, J.-P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690.
- (13) N. K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (14) A. R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K. A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165.
- (15) M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- (16) A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski, D. A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons Verlag, New York, **1993**.
- (17) H.-J. Cristau, C. Garcia, *Synthesis* **1990**, *1990*, 315-317.
- (18) O. V. Gusev, T. A. Peganova, A. V. Gonchar, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, N. A. Ustynyuk, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 322-331.
- (19) V. Chandrasekhar, T. Chivers, S. S. Kumaravel, A. Meetsma, J. C. v. de Grampel, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3402-3407.
- (20) a) R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731-2733; b) R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507; c) S. Collins, R. Vollmerhaus, Q. Wang, CA2248463, **1998**; US371058, **1999**; US6268448, **2001**; d) R. Tomaszewski, R. Vollmerhaus, A. Al-Humydi, Q. Wang, N. J. Taylor, S. Collins, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 214-224.
- (21) T. A. Peganova, A. V. Valyaeva, A. M. Kalsin, P. V. Petrovskii, A. O. Borissova, K. A. Lyssenko, N. A. Ustynyuk, *Organometallics* **2009**, *28*, 3021-3028.

- (22) H.-J. Cristau, I. Jouanin, M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 68-72.
- (23) a) K. Albahily, V. Fomitcheva, S. Gambarotta, I. Korobkov, M. Murugesu, S. I. Gorelsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6380-6387; b) K. Albahily, V. Fomitcheva, Y. Shaikh, E. Sebastiao, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, *30*, 4201-4210; c) K. Albahily, S. Licciulli, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Chevalier, K. Schuhen, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, *30*, 3346-3352.
- (24) C.-Y. Qi, Z.-X. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4621-4631.
- (25) N. L. Smith, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 863-865.
- (26) a) R. L. Stapleton, J. Chai, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2006**, *25*, 2514-2524; b) S. Collins, J. Chai, US784061P, **2006**; WO109232, **2007**; WOUS6816, **2007**.
- (27) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Kruger, R. Goddard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 116-117.
- (28) K. L. Paciorek, R. H. Kratzer, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2426-2427.
- (29) S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. Mansell, O. St John, *Organometallics* **2006**, *26*, 538-549.
- (30) a) S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718-725; b) S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814-4822.
- (31) C. Qi, S. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 70-73.
- (32) K. A. Rufanov, M. V. Lomonosov State University of Moscow, persönliche Mitteilungen.
- (33) F. T. Edelmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)*, Volume 6, Lanthanides and Actinides, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1997**.
- (34) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed, John Wiley: New York **1980**, 990.
- (35) P. N. Hazin, J. C. Huffman, J. W. Bruno, *Organometallics* **1987**, *6*, 23-27.
- (36) a) M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387-391; b) J. Kutscher, A. Schneider, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 815-819.
- (37) J. B. Reed, B. S. Hopkins, L. F. Audrieth, *Inorg. Synth.* **1939**, *1*, 28.
- (38) J. H. Freeman, M. L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 224-227.
- (39) N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464.
- (40) G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, G. Meyer, N. M. Scott, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 853-865.
- (41) K. Rossmannith, C. Auer-Welsbach, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 602-605.
- (42) K. Rossmannith, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 1484-1488.
- (43) U. Baisch, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1538-1548.
- (44) G. R. Willey, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3385-3393.
- (45) D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, C. D. Porta, A. Merigo, P. Biagini, G. Lugli, T. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 1-3.

- (46) W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 2, 74-84.
- (47) a) W. J. Evans, J. D. Feldmann, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4581-4584; b) O. V. Kravchenko, S. E. Kravchenko, V. D. Makhaev, V. B. Polyakova, G. V. Slobodenchuck, K. N. Semenenko, *Koord. Khim.* **1982**, 8, 1356-1359.
- (48) a) G. B. Deacon, T. D. Tuong, D. L. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 136; d) G. B. Deacon, A. Koplick, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, 15, 263-265.
- (49) G. B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1328-1329.
- (50) S.-H. Wu, Z.-B. Ding, X.-J. Li, *Polyhedron* **1994**, 13, 2679-2681.
- (51) S. Petricĉek, A. Demsĉar, L. Goliĉa, *Polyhedron* **1999**, 18, 529-532.
- (52) S. Petricĉek, A. Demsĉar, L. Goliĉa, J. Košmrlj, *Polyhedron* **2000**, 19, 199-204.
- (53) U. Lischka, J. Röder, U. Wietelmann (CHEMETALL), WO063755, **2006**; WOEP13285, **2005**; DE102004060428, **2004**; DE10 059940, **2005**.
- (54) U. Wietelmann (CHEMETALL), WO040761, **2010**; WOEP62993, **2009**; DE102008050440, **2008**.
- (55) G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 75-80.
- (56) K. Izod, S. T. Liddle, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 214-218.
- (57) S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1425-1432.
- (58) D. F. Evans, G. V. Fazakerly, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1971**, 1931-1934.
- (59) D. M. Barnhart, T. M. Frankcom, P. L. Gordon, N. N. Sauer, J. A. Thompson, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4862-4867.
- (60) Am Beispiel von Nd: D. L. Clark, J. C. Gordon, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Polyhedron* **1999**, 18, 1389-1396.
- (61) R. Taube, S. Meiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 327-336.
- (62) S. Petricĉek, *Polyhedron* **2004**, 23, 2293-2301.
- (63) Katalog, *Chempur*, (Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH), **2003**.
- (64) W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 576-585.
- (65) W. Chen, Z. Jin, Y. Xing, Y. Fan, G. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 130, 125-129.
- (66) G.-Y. Lin, G.-C. Wei, Z. Jin, W. Chen, *Jiegou Huaxue, J. Struct. Chem.* **1992**, 11, 200.
- (67) P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5203-5206.
- (68) S.-H. Lin, Z.-C. Dong, J.-S. Huang, Q.-E. Zhang, J.-X. Lu, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 426-427.
- (69) Z.-W. Xie, C.-T. Qian, J. Sun, X.-L. Jin, *Jiegou Huaxue, J. Struct. Chem.* **1993**, 12, 107.

- (70) C.-T. Qian, B. Wang, D.-L. Deng, C. Xu, X.-Y. Sun, R.-G. Ling, *Jiegou Huaxue, J. Struct. Chem.* **1993**, *12*, 18.
- (71) G. K.-I. Magomedov, A. Z. Voskoinikov, N. I. Kirillova, A. I. Gusev, I. N. Parshina, I. P. Beletskaya, *Metallorg. Khim., Organomet. Chem. UDSSR*, **1992**, *5*, 679.
- (72) G. R. Willey, P. R. Meehan, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 623-627.
- (73) S. Anfang, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 531-535.
- (74) G. B. Deacon, D. J. Evans, P. C. Junk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2033-2036.
- (75) T. J. Woodman, W. Errington, G. R. Willey, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1801-1803.
- (76) L. G. Hubert-Pfalzgraf, L. Machado, J. Vaissermann, *Polyhedron* **1996**, *15*, 545-549.
- (77) O. Thomas, Philipps-Universität Marburg, *persönliche Mitteilungen*.
- (78) J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4115-4119.
- (79) A. A. Trifonov, P. V. de Weghe, J. Collin, A. Domingos, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 225-237.
- (80) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799-3810.
- (81) K. A. Rufanov, A. R. Petrov, V. V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- (82) H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- (83) C. Imrie, T. A. Modro, P. H. v. Rooyen, C. C. P. Wagner, K. Wallace, H. R. Hudson, M. McPartlin, J. B. Nasirun, L. Powroznyk, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41-46.

3 SELTENERDMETALL- ALKYLKOMPLEXE

3.1 Inhaltsverzeichnis

3	SELTENERDMETALL-ALKYLKOMPLEXE	43
3.1	Inhaltsverzeichnis	43
3.2	Einleitung	45
3.2.1	Homoleptische Seltenerdmetall-Alkylkomplexe	45
3.2.2	Die Alkaneliminierungsroute	47
3.2.3	Die <i>in situ</i> -Methode für die Darstellung von CpPN-Alkylkomplexen	48
3.2.4	Methylkomplexe der Seltenerdmetalle	49
3.3	Aufgabenstellung	51
3.4	Ergebnisse und Diskussion	52
3.4.1	Synthese der homoleptischen Seltenerdmetallalkyle	52
3.4.2	Darstellung der Cp [#] PN-Seltenerdmetallalkyle	52
	NMR-Spektroskopie der Cp [#] PN-Komplexe	54
	Molekülstrukturen der Cp [#] PN-Komplexe	61
3.4.3	Darstellung der Cp TM PN-Seltenerdmetallalkyle	65
	NMR-Spektroskopie der Cp TM PN-Komplexe	66
	Molekülstrukturen der Cp TM PN-Komplexe	68
3.4.4	Darstellung und Charakterisierung der Cp ^H P ^{Ph} N ^{Dip} -Komplexe	70
3.4.5	Dimethoxyethan-Spaltung	72
3.4.6	Untersuchungen der Seltenerdmetall-CpPN-Addukte	74
3.4.7	Darstellung und Charakterisierung der NPN-Dialkylkomplexe	75
3.4.8	Darstellung und Charakterisierung der NPN- <i>mono</i> (Alkyl)-Komplexe	76
	Molekülstrukturen der NPN- <i>mono</i> (Alkyl)-Komplexe	78
3.4.9	CpPN- und NPN-Methylkomplexe	79
3.5	Zusammenfassung	81
3.6	Literaturverzeichnis	83

3 SELTENERDMETALL- ALKYLKOMPLEXE

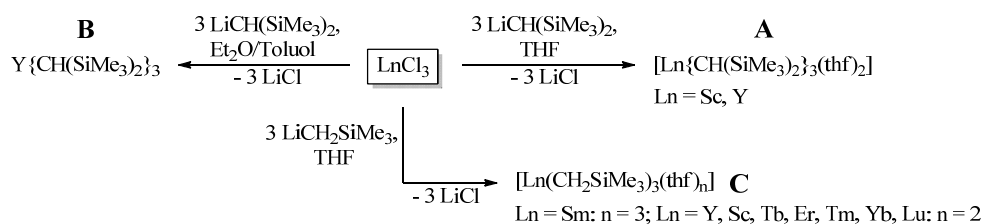
3.2 Einleitung

3.2.1 Homoleptische Seltenerdmetall-Alkylkomplexe

Während AlMe_3 und AlEt_3 die wohl technisch wichtigsten und im großen Maßstab produzierten Organometallverbindungen darstellen, sind analoge kovalente Verbindungen der Seltenerdmetalle (SEM, Ln) in der Regel nicht stabil. Allgemein sind die meisten homoleptischen^a SEM-Alkyle¹ thermisch instabil und beschränken sich vorwiegend auf Komplexe der späten Lanthanoide und die Elemente Scandium und Yttrium, die eine niedrige (< 6) formale Koordinationszahl haben. Je größer das Kation, desto ionischer und basischer ist die Ln–C-Bindung, was zu Zersetzungsreaktionen in Substanz oder mit dem Solvens führt.

In der Regel weisen homoleptische SEM-Alkyl-Verbindungen eine sterisch anspruchsvolle Alkyl-Gruppe ohne β -ständige Wasserstoffatome auf, um das Bedürfnis der SEM nach sterischer Absättigung zu erreichen. Die am häufigsten dargestellten und verwendeten Alkyle sind dementsprechend die Trimethylsilyl-substituierten Methyle $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ und $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$. Die sterische Absättigung, der stabilisierende Effekt der Silylgruppen und das Fehlen eines β -Wasserstoffatoms oder β -Alkyl-Substituentens charakterisieren diese wichtige Klasse an Alkyl-Liganden. Zudem werden die Eigenschaften dieser Alkyle, wie die thermische Stabilität, die Löslichkeit und die chemische Reaktivität, auf die Metallkomplexe übertragen.^{1c} Schon Mitte der 1970er Jahre erschien der erste Bericht über homoleptische SEM-Verbindungen des Scandiums und Yttriums mit den Silylmethaniden $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^2$ und $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^3$. Je nach dem, in welchen Lösungsmitteln die Reaktionen durchgeführt werden, bilden sich solvatisierte (Schema 1, **A**) oder solvensfreie Komplexe (Schema 1, **B**).² Wenig später wurden Berichte über die entsprechenden $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ -Verbindungen der kleinen Lanthanoide vom Terbium bis Lutetium publiziert.^{4,5,6} Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung des $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ -Liganden lassen sich in diesen Fällen lediglich THF-Addukte isolieren (Schema 1, **C**).^{1a} Erste strukturelle Untersuchungen an den SEM-Verbindungen $\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (Ln = La, Sm) folgten ein Jahrzehnt später.⁷ Und erst in den Jahren 2001 und 2002 wurden die Komplexe des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ der späten Lanthanoide und des Samarium kristallographisch charakterisiert (Ln = Sm, Er, Lu,⁸ Yb⁹, Y¹⁰). $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ -Komplexe sind häufig verwendete Startmaterialien in der Komplexsynthese (Kapitel 3.2.2), daher wurde zudem über modifizierte Syntheseprotokolle und ergänzende Analytik für Ln = Y¹¹ und Lu¹² berichtet.

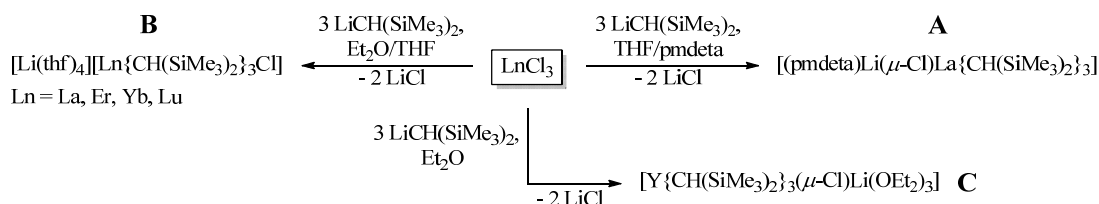
^a Homoleptische SEM-Verbindungen enthalten drei identische Liganden. Verbindungen, die Donor-Solvensmoleküle (L) als einzigen zusätzlichen Ligand besitzen werden ebenfalls in dieser Arbeit homoleptisch genannt.



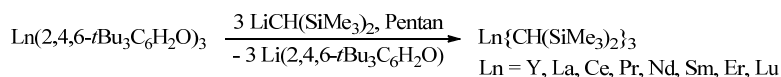
Schema 1: Homoleptische SEM-Alkyle, die sich durch Salzmetathese darstellen lassen.

Selbst Alkylkomplexe, die kein β -ständiges H-Atom besitzen, zersetzen sich bei längerer Lagerung bereits bei Raumtemperatur.¹³ Um die thermische Stabilität zu erhöhen, wurden Alkyle mit verschiedenen koordinierenden Lösungsmittelmolekülen $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})(\text{dme})]$,¹³ cyclischen koordinierenden Molekülen wie Kronenether $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(12\text{-Krone-4})]$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Y, Sm, Gd-Lu}$),¹⁴ cyclischen permethylierten Aminen und neutralen *Tris*(methylpyrazolyl)methanen¹⁵ dargestellt.

Neben diesen erfolgreichen Synthesen und Strukturuntersuchungen an homoleptischen SEM-Alkylkomplexen finden sich zahlreiche Experimente, in denen es zum unbeabsichtigten und meist unerwünschten Einbau zusätzlicher Chlorid- und Lithium-Ionen und somit zur Bildung von *At*-Komplexe (Schema 2) kam.

Schema 2: Beispiele für isolierte Lanthanoidalkyle mit unerwünschtem Einbau von Chlorid- und Lithium-Ionen (pmdeta = *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin; **A**,¹⁶ **B**,^{6,17} **C**¹⁸).

Um den oft beobachteten Einbau von Halogenid- und Alkalimetall-Ionen auszuschließen, wurde die sogenannte Aryloxid-Route entwickelt. Statt der häufig verwendeten Halogenide wurden dreifach koordinierte, sterisch anspruchsvolle Lanthanoidaryloxide eingesetzt. Bei den Reaktionen bilden sich schwerlösliche Lithiumaryloxide, die sich bequem von den sehr gut löslichen Produkten abtrennen lassen (Schema 3). So konnten viele $\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Lu}$) hergestellt werden.

Schema 3: Die Aryloxid-Route für die Darstellung von $\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$.

Weitere bekannte homoleptische Alkylkomplexe sind $[\text{Ln}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Y, Yb}$),^{3,24} und $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_2]$.²⁵ Mit dem kleinsten organischen Liganden, dem Methanid, sind nur zwei salzartige Verbindungen etabliert (LnMe_3 , $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$).²⁶ Erstaunlicherweise sind beide Verbindungen bei mäßigen Temperaturen ($< 80^\circ\text{C}$) thermisch stabil. Es gibt einige weitere Versuche um homoleptische Alkylkomplexe herzustellen bei denen *At*-Komplexe isoliert wurden. Beispiele sind die Methanide $[\text{Li}(\text{L})]_3[\text{LnMe}_6]$,²⁷ $[\text{Li}_3\text{LnMe}_6(\text{thf})_n]$,²⁸ und andere Verbindungen wie $[\text{Li}(\text{L})_n][\text{Ln}/t\text{Bu}_4]$,^{27c,29} $\text{Li}_{n-3}\{\text{Ln}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_n\}$,³⁰ und $\text{Li}_3\{\text{Ln}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_3\text{Cl}_3\}(\text{thf})_n$.³¹

3.2.2 Die Alkaneliminierungsroute

Die Alkaneliminierung ist eine gängige Route für die Darstellung von SEM-Komplexen (Kapitel 1.2.4). Vorteilhaft gegenüber der Amineliminierung (Kapitel 5.2.2) ist die höhere Basizität der eingesetzten Alkylverbindungen im Vergleich mit den entsprechenden Amidverbindungen, wodurch diese Reaktionen thermodynamisch stärker begünstigt sind. Von Nachteil sind hingegen die geringere thermische Stabilität der Präkursoren sowie die Einschränkungen in der Kationengröße (Kapitel 3.2.1).^{1c}

Heutzutage sind die (Trimethylsilyl)methyl-SEM-Komplexe $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ trotz der Nachteile, z. B. dass die Verbindungen mit Metallkationen größer als Sm^{3+} bisher nicht isoliert wurden, die am häufigsten verwendeten Ausgangsverbindungen in der Organo-SEM-Chemie. Eingesetzt werden i. d. R. nur die Scandium-, Lutetium-, Yttrium- und Ytterbium-Präkursoren. Protonolyse von ein, zwei oder allen drei $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ -Liganden unter Abspaltung von SiMe_4 erlaubt die Darstellung einer beeindruckenden Variation von heteroleptischen SEM-(Alkyl)-Verbindungen.

Viele *Constrained-Geometry*-(CG)-Komplexe wurden mittels der Alkaneliminierung durch Reaktion des protonierten Liganden mit $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ synthetisiert. Einige Beispiele,^{1c} unter anderem die im eigenen Arbeitskreis von HILLESHEIM synthetisierte CpPC-Komplexe,³² sind in Abb. 1 dargestellt.

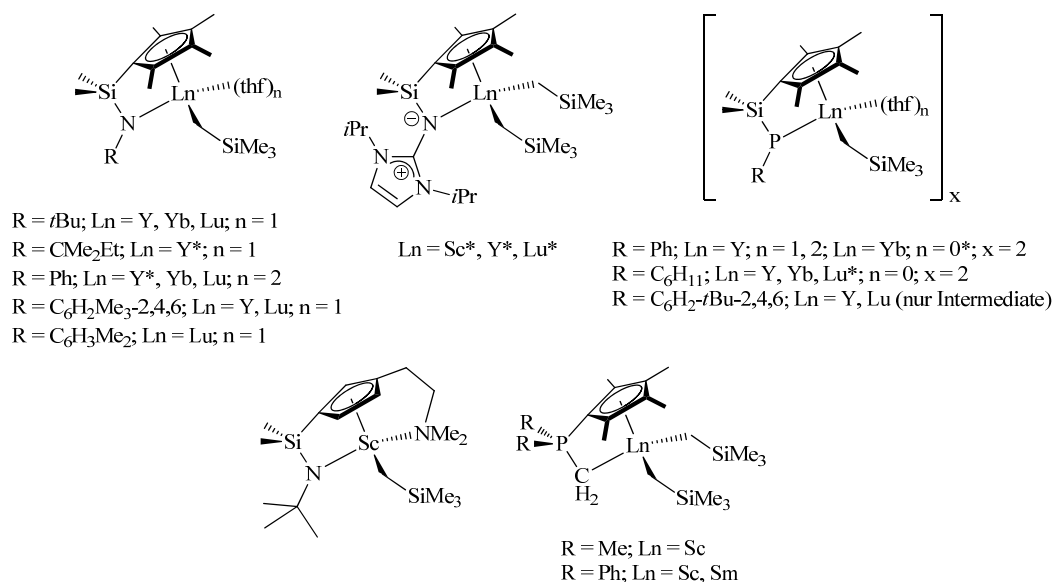
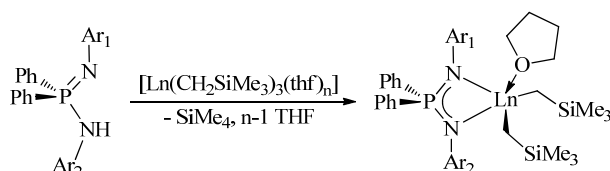


Abb. 1: Beispiele für durch Alkaneliminierung synthetisierte CG-Alkyl-Komplexe (*kristallographisch charakterisiert).

Die von den Arbeitsgruppen um CUI und HOU dargestellten NPN^{Ar}-Komplexe wurden ebenfalls aus den $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ -Präkursoren hergestellt (Schema 4).³³



Schema 4: NPN-Komplexe von den Arbeitsgruppen um CUI und HOU.

Die reine Alkaneliminierungsroute wurde im eigenen Arbeitskreis bereits erfolgreich in der Darstellung von CpPN-CG-Komplexen des Lutetium angewandt.^{34,35} Durch direkte Metallierung der Liganden $\{\text{Cp}^{\text{HPPh}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{H}$, $\{\text{Cp}^{\text{PMe}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$, $\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ und $\text{H}\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}}\text{N}^{\text{Dip}}\}$ mit $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ konnten die entsprechenden Komplexe erhalten werden (Abb. 2).

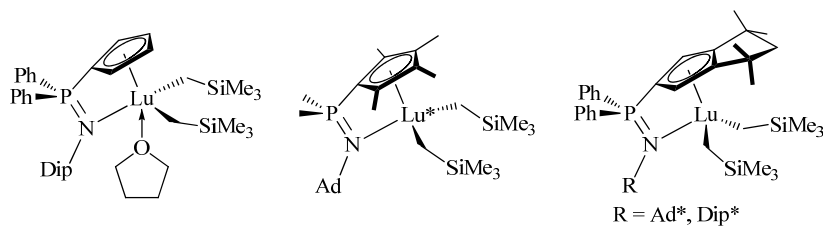


Abb. 2: Lutetium-CpPN-Komplexe (*kristallographisch charakterisiert).

Neue Arbeiten der Arbeitsgruppe um CUI in Zusammenarbeit mit der eigenen Arbeitsgruppe zeigten die erfolgreiche Darstellung von einigen CpPN, IndPN und FluPN-Komplexen (Abb. 3) mit den SEM-Alkylen $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}$ und Y).³⁶

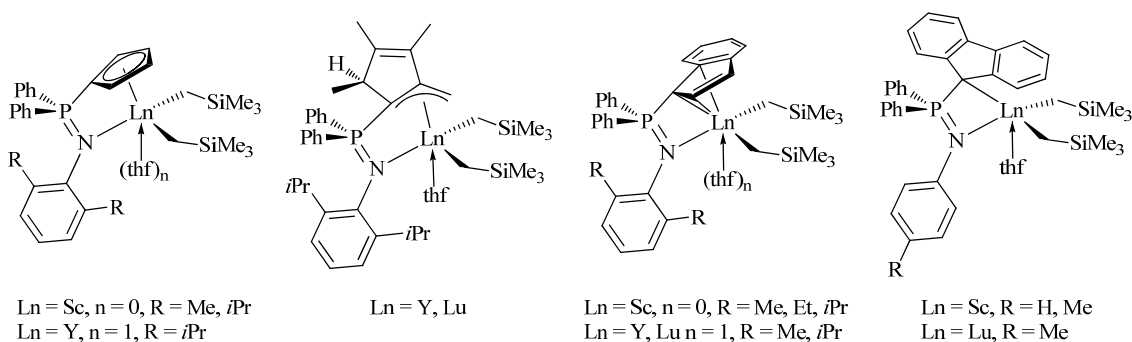
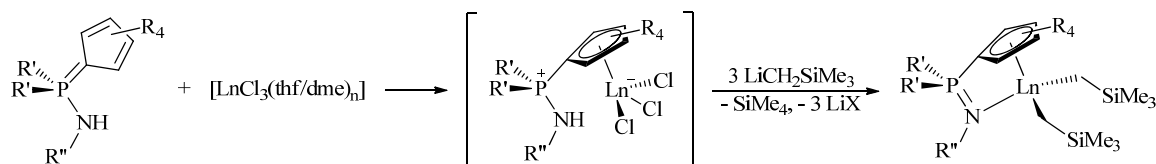


Abb. 3: CpPN-Komplexe von den Arbeitsgruppen um CUI und SUNDERMEYER.

3.2.3 Die *in situ*-Methode für die Darstellung von CpPN-Alkylkomplexen

Wie bereits in 3.2.1 und 3.2.2 erläutert, gibt es nur wenige SEM-Alkyl-Präkursor, welche ausreichende thermische Stabilität aufweisen und somit gut für weitere Synthesen handhabbar sind.¹ So ist die Synthese von Alkylkomplexen mittels der Alkaneliminierung auf die SEM mit kleineren Ionenradien beschränkt, wodurch die im Periodensystem einzigartige Möglichkeit der graduellen Änderung der Größe des Zentralatoms nicht ausgeschöpft wird. Aus diesem Grund hatte PETROV für die Darstellung der Scandium, Yttrium und Neodym CpPN-Komplexe ein alternatives Syntheseprotokoll erarbeitet.³⁴ Bei diesem Syntheseprotokoll wird eine äquimolare Menge des protonierten $\{\text{CpPN}\}\text{H}$ -Liganden und eines SEM-trichlorids $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Y}; n = 2$; $\text{Ln} = \text{Nd}; n = 1$) in Ether suspendiert. Dabei findet vermutlich eine Präkoordination des Cyclopentadienyl-Ringes des Liganden an das Metall statt (Schema 5). Zu dieser Suspension wird langsam bei 0 °C eine Lösung von drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Hexan hinzu getropft. Ein Äquivalent des Lithium-Alkyls agiert als Base während die anderen beiden als Nukleophile fungieren.



Schema 5: Die im Arbeitskreis bereits etablierte Synthesemethode für die Darstellung von CpPN-Alkylkomplexen.

Die Präkoordination und somit die Bildung von CpPN-LnX_3 -Addukten wird dabei nur angenommen, jedoch sollte erwähnt werden, dass von NEUWALD ähnliche zwitterionische Addukte des Chromtrichlorids an unterschiedlichen CpPN-Ligandsystemen isoliert und kristallographisch

charakterisiert werden konnten.³⁷ In den Arbeiten von SCHRÖDER wurden weitere Addukte der sechsten Gruppe mit CpPN-Liganden, sowie CpPR₃-Addukte der vierten und sechsten Gruppe isoliert und charakterisiert.³⁸ Desweiteren untersuchte HILLESHEIM die Bildung von Halbsandwichverbindungen von SEM-Halogeniden mit den neutralen Liganden CpPR₃. Dabei stellte sie fest, dass bei dem RAMIREZ-Ylid (C₅H₄)PPh₃ die Basizität des Cp-Ringes für eine starke Koordination nicht ausreichend war, wodurch sich ein Gleichgewicht zwischen der koordinierten und der nicht koordinierten Spezies bildete. Bei stärker basischen Phosphoryliden wie z. B. dem Cp[#]PMe₃ gelang jedoch die Darstellung von [{Cp[#]PMe₃}LnX₃(thf)_n]-Verbindungen (Ln = Sc, Y: X = Cl; Ln = La: X = Br), wobei [{Cp[#]PMe₃}LaBr₃(thf)₃] auch kristallographisch charakterisiert worden ist.³²

Die Synthesevorschrift nach PETROV erlaubt in den meisten Fällen eine sehr selektive und relativ rasche Reaktion, um hochreaktive SEM-CpPN-Alkyl-Komplexe darzustellen. Bei der Umsetzung der sterisch anspruchsvollen CpPN-Liganden mit SEM-Präkursoren nach dieser Methode wurden nur Komplexe mit einem Ligand zu Metall Verhältnis von 1:1 erhalten. In Abb. 4 sind die von PETROV durch diese Syntheseroute bereits dargestellten CpPN-Komplexe gezeigt.

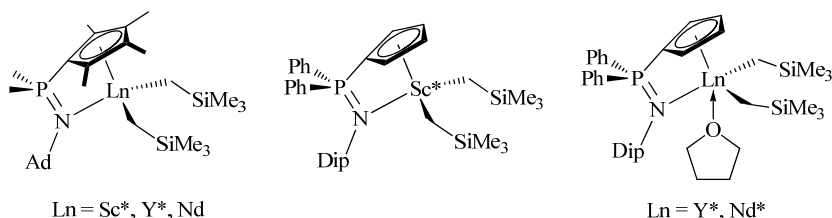


Abb. 4: Bereits beschriebene CpPN-Komplexe (*kristallographisch charakterisiert).

Während der eigenen Diplomarbeit wurden zwei neue CpPN-Komplexe mit dem paramagnetischen SEM Samarium hergestellt, sowie ein Yttrium-CpTMPPhN^{Ad}- und CpTMPPhN^{Dip}-Komplex (Abb. 5).³⁹

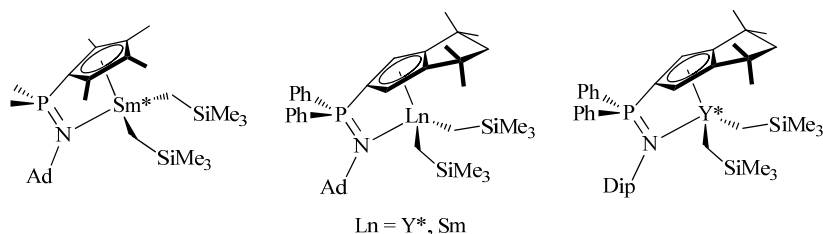


Abb. 5: Während der eigenen Diplomarbeit dargestellte CpPN-Komplexe (*kristallographisch charakterisiert).

3.2.4 Methylkomplexe der Seltenerdmetalle

Unsolvatisierte Methylkomplexe werden als die reaktivsten Organo-SEM-Verbindungen beschrieben.^{1c,40} Die hohe Basizität und der geringe sterische Anspruch des Methylliganden führen zu einer hohen Reaktivität und einer hohen katalytischen Aktivität. Daher neigen Methylspezies jedoch häufig zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten oder *At*-Komplexen und zur Di- bzw. Oligomerisierung.

Grundsätzlich beinhalten die meisten isolierten Methylkomplexe der SEM die kleinen Metalle, wie Sc, Lu oder Y. Die Metallocene bilden meist μ -verknüpfte Dimere der Zusammensetzung [Cp^R₂Ln(μ -Me)]₂,⁴¹ wie z. B. der in Abb. 6, **A** von der Gruppe um BOCHMANN isolierte [(C₅H₅)₂Y(μ -Me)]₂-Komplex.^{41a} Monomere Metallocen-Komplexe können entweder mit sehr anspruchsvollen Cp-Ringen,⁴² oder wenn mindestens einer der beiden Cp-Ringe eine mit einer kurzen Brücke verbundene zusätzliche Donorfunktion besitzt (Abb. 6, **B**)⁴³ realisiert werden. Desweiteren führt die Verwendung von

koordinierenden Lösungsmitteln zu Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{LnMe}(\text{thf})]$.⁴⁴ Abb. 6, **C** zeigt ein Beispiel eines solchen Komplexes von der Gruppe um TEUBEN.^{44a}

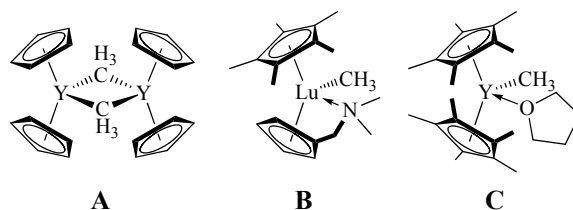


Abb. 6: Metallocen-Methylkomplexe (**A**: Dimer, **B**, **C**: Monomer).

Es sind ebenfalls einige wenige monomere Methylspezies mit nur einem Cp-Ring bekannt. Die Oligomerisierung von diesen Verbindungen kann z. B. durch Zugabe stark koordinierender neutraler Moleküle unterbunden werden, wie es am Beispiel eines Cp^* -Scandium-Dimethylkomplexes durch Zugabe von einem Äquivalent Tri-*tert*-butylphosphinoxid gezeigt wurde. Die drei *tert*-Butylreste schirmen eine Hälfte des Komplexes vollständig ab, während die andere Hälfte durch den Cp^* -Liganden gegen koordinative Wechselwirkungen zu anderen Komplexmonomeren geschützt wird (Abb. 7, links).⁴⁵ Weiterhin gibt es einige monomere Methylkomplexe ohne Cp-Liganden. Diese enthalten sterisch anspruchsvolle chelatisierende Liganden, um die Koordinationssphäre um das Metallzentrum zu sättigen.⁴⁶ Ein Beispiel ist in Abb. 7 (rechts) gezeigt.^{46a}

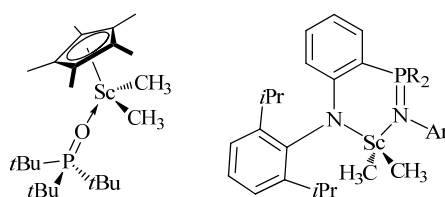


Abb. 7: Zwei Beispiele von Scandiumdimethylkomplexen.

Viele dieser Verbindungen wurden als Katalysatoren für unterschiedliche Reaktionen eingesetzt. So wurden z. B. einige SEM-Methylkomplexe als effektive Präkatalysatoren für die Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen,^{41b} oder durch die Generierung von kationischen Spezies als aktive Katalysatoren zur Ethen-⁴⁵ oder Isobutenpolymerisation verwendet.^{41a}

3.3 Aufgabenstellung

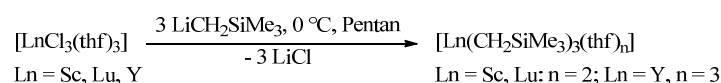
Trotz der rasanten Entwicklung der Organometallchemie der Seltenerdmetalle (SEM) in den letzten 30 Jahren, hat sich der überwiegende Teil der Arbeiten auf Scandium und Yttrium sowie die späten Lanthanoide, insbesondere die diamagnetischen Ionen Lu^{3+} und Yb^{2+} , konzentriert,⁴⁷ da durch deren kleineren Ionenradius die Absättigung der Koordinationssphäre einfacher zu erreichen ist. Trotz der intensiven Forschungen blieben vor allem die Halbsandwich- und Cyclopentadienyl-freien-Alkyl-Komplexe der SEM lange Zeit den relativ kleinen Metallen (wie Sc, Y, Yb und Lu) vorbehalten, während solche Komplexe mit großen Metall-Ionen (La–Gd) unbekannt blieben. So wurden beispielsweise erst 2008 von der Gruppe um HOU erstmals Cyclopentadienyl-silylamido-(CpSiN-)Alkylkomplexe der großen SEM beschrieben.⁴⁸ Dabei bieten die SEM eine im Periodensystem einzigartige Möglichkeit der graduellen Änderung der Größe des Zentralatoms, was meist zu einer starken Änderung der Reaktivität der Komplexe führt. Daher ist die Synthese von Halbsandwich- und Cp-freien SEM-Komplexen über den gesamten Bereich der SEM-Serie von großer Bedeutung und hohem Interesse.

In vorangegangenen Arbeiten im AK SUNDERMEYER wurden zahlreiche Cyclopentadienyl-phosphazen-(CpPN-)*Constrained-Geometry*-(CG-)Alkylkomplexe mit den Elementen der 3. Gruppe sowie den frühen und späten Lanthanoiden dargestellt.^{1,4,11} In Anlehnung an die Arbeiten von PETROV, dem die Synthese und vollständige Charakterisierung mehrerer SEM-CpPN-Komplexe gelang, und an die eigene Diplomarbeit, sollten im Hinblick auf Katalysestudien weitere SEM-Komplexe hergestellt werden. Ein besonderer Fokus sollte dabei auf die sterisch besonders anspruchsvollen CG-CpPN-Komplexe gelegt werden, sowie auf die Erweiterung der Komplexe auf einige SEM, mit denen noch keine Untersuchungen zu CpPN-Alkylkomplexen durchgeführt wurden, wie Ytterbium, Praseodym und Cer. Zudem sollte der NPN-Ligand auf seine Fähigkeit, Alkyle der SEM zu stabilisieren, untersucht werden bzw. es sollten neue NPN- und *Bis*-NPN-Alkylkomplexe der SEM hergestellt werden. Zuletzt sollte die Synthese von CpPN- und NPN-Methylkomplexen untersucht werden.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 Synthese der homoleptischen Seltenerdmetallalkyle

Die Synthese der hier verwendeten SEM-*tris*(Alkyl)-Präkursoren $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}; n = 2; \text{Ln} = \text{Y}; n = 3$) erfolgte durch die in der Literatur beschriebene Salzeliminierungsroute (vgl. Kapitel 3.2.1). $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_n]$ wird dabei mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Pentan bei 0°C umgesetzt (Schema 6). Sind zu wenige Äquivalente THF in der Ausgangsverbindung vorhanden, werden diese Äquivalente hinzugefügt. Nach Filtration, wird das Lösungsmittel auf 1/3 des Volumens eingeeengt und die THF-Solvate bei -80°C über Nacht auskristallisiert. Dadurch wird ein kristallines Produkt von einheitlicher Stöchiometrie und in hoher Ausbeute (65–85%) erhalten.

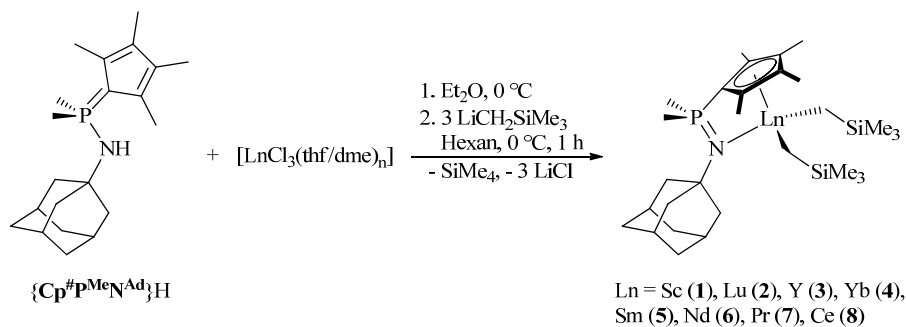


Schema 6: Darstellung von $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$.

Die isolierten homoleptischen Alkylkomplexe können als Metallierungsreagenz für $\{\text{Cp}^{\text{PN}}\}\text{H}$ und $\{\text{NPN}\}\text{H}$ -Liganden dienen.

3.4.2 Darstellung der Cp^{PN} -Seltenerdmetalldialkyle

Wesentlich probater als die Metallierung mit homoleptischen SEM-Alkylkomplexen ist die Darstellung von Cp^{PN} -Alkylkomplexen durch die im Folgenden beschriebene *in situ* Methode. Schema 7 zeigt die Umsetzung des Liganden $\{\text{Cp}^{\text{PN}}\}\text{H}$ mit SEM-trichlorid und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in einer Eintopfsynthese (vgl. Kapitel 3.2.3).



Schema 7: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{PN}}\text{Ad}\}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ **1–8**.

Die Reaktion wird in einem Lösungsmittelgemisch mit einem Hexan zu Diethylether Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Durch die Verwendung von diesem Verhältnis fällt das LiCl gut filtrierbar aus, wird dagegen z. B. mehr Hexan verwendet, fällt LiCl kolloidal aus. Die Reaktion wurde sowohl in Hexan/ Et_2O als auch in Toluol/ Et_2O untersucht. In beiden Fällen führt die Reaktion selektiv zum gewünschten Produkt. Der Vorteil von Toluol ist die bessere Löslichkeit der Komplexe, während der Vorteil von Hexan die schnellere und leichtere Entfernung des Lösungsmittels ist. Um die Synthese in Hexan durchzuführen und dennoch bessere Ausbeuten zu erzielen, wurde das Syntheseprotokoll variiert, indem vor der Filtration über Celite® 20 mL Pentan zugegeben wurden.

^{31}P -NMR-Reaktionskontrollen (vgl. Kapitel 1.2.2) zeigen, dass die Reaktion bei 0°C bereits nach weniger als einer Stunde mit einer hohen Selektivität abläuft. Die geringen Mengen an Nebenprodukt, die

beobachtet wurden, können nach dem Entfernen des Lithiumchlorids durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum durch eine anschließende Kristallisation aus Pentan oder Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt werden. Die Komplexe wurden als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline, analytisch reine Feststoffe in Ausbeuten zwischen 50–90% erhalten. Wie in Kapitel 1.2.1 erläutert, sind die Farben der Komplexe praktisch von der Umgebung der Ln³⁺-Ionen unabhängig. Daher sind die diamagnetischen Komplexe [$\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$], Ln = Sc (**1**),³⁴ Lu (**2**)³⁴ und Y (**3**)³⁴ farblos, während die paramagnetischen Komplexe ihre Farbe aus den *f-f*-Elektronenübergängen des Zentralmetalles erhalten. Somit ist der Komplex mit dem dreiwertigen Zentralmetall Ytterbium (**4**) rot, mit Samarium (**5**)³⁹ gelb, mit Neodym (**6**)³⁴ blau, mit Praseodym (**7**) grün und mit Cer (**8**) gelb-braun. Die Komplexe sind schwerlöslich in Hexan und Pentan, aber löslich in Benzol, THF und Toluol. Wenig verwunderlich ist, dass die Thermostabilität der Komplexe vom Ionenradius des Metallzentrums abhängig ist. Die Komplexe der Metalle mit den kleineren Ionenradien **1–4** (Sc, Lu, Y, Yb) weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Diese können unter inerter Atmosphäre bei Raumtemperatur Monate gelagert werden, ohne eine merkliche Zersetzung aufzuweisen. Die Komplexe, welche größere Metallionen enthalten **5–7** (Sm, Nd und Pr) sind thermisch für Monate stabil bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, zersetzen sich aber in Lösung langsam bereits bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Cer Komplex **8** zeigt die niedrigste thermische Stabilität und zerfällt bereits bei Raumtemperatur, weshalb keine gute Elementaranalyse von dieser Verbindung erhalten werden konnte.

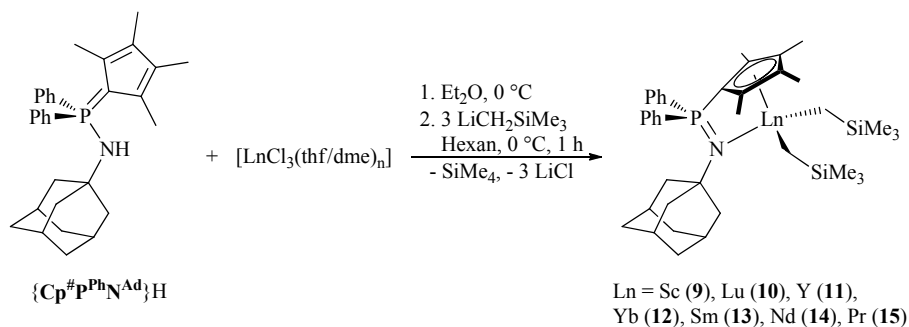
Der Vollständigkeit halber sind hier alle Komplexe beschrieben, obwohl einige, wie in der Einleitung erwähnt, bereits in vergangenen Arbeiten von PETROV³⁴ und in der eigenen Diplomarbeit³⁹ beschrieben wurden. Während dieser Arbeit wurden die Komplexe mehrfach für Katalyseuntersuchungen hergestellt, die Synthese etwas optimiert und die zum Teil fehlende Analytik ergänzt.

PETROV stellte den Lutetium Komplex **2** aus $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ in einer Alkaneliminierung mit dem Liganden $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ in einer isolierten Ausbeute von 65% her. Ausgehend von einer Ausbeute von 73% für den Alkyl-Präkursor¹² beträgt die Gesamtausbeute 47%. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Komplex mit der *in situ* Methode in einer Ausbeute von 66% dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal CpPN-CG-Komplexe mit den SEM Ytterbium, Praseodym und Cer dargestellt, charakterisiert und untersucht. Im Gegensatz zu den vielen synthetisierten und charakterisierten CpSiN-CG-Komplexen des Scandiums, Yttriums und Lutetiums, deren katalytische Aktivität und Reaktionsverhalten in unterschiedlichen Reaktionen getestet wurde, sind Komplexe der größeren SEM nur vereinzelt vertreten. Soweit uns bekannt ist, wurde erst 2008 von HOU *et al.* der erste $\eta^5\text{:}\eta^1\text{-CpSiN-CG}$ -Komplex des Praseodyms dargestellt.⁴⁸ Zudem sind keine Cer-Komplexe mit dem klassischen CpSiN-Ligandsystem in der Literatur bekannt. Dies lässt sich wahrscheinlich auf die starke Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von Cer(III)-Verbindungen zurückführen. CpSiN-CG-Ytterbium(III)-Komplexe sind wegen des geringeren Ionenradius und der damit verbundenen leichteren Handhabbarkeit mit einigen wenigen Beispielen in der Literatur vertreten.⁴⁹

Die Synthese der SEM-Alkylkomplexe mit dem Liganden $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ wurde analog zu der Synthese der $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Alkylkomplexe durchgeführt (Schema 8). Nach Aufarbeitung werden die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe [$\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$], Ln = Sc (**9**),⁵⁰ Lu (**10**), Y (**11**),⁵¹ Yb (**12**), Sm (**13**),⁵¹ Nd (**14**)⁵⁰ und Pr (**15**)⁵⁰ als mikrokristalline Feststoffe mit einer hohen Reinheit in Ausbeuten zwischen 54–82% isoliert. Insgesamt zeigen diese Komplexe ähnliche Eigenschaften wie die

analogen $[\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexe. Durch das ausgedehnte π -Elektronen-System des Liganden sind die Komplexe jedoch rot bis rotbraun. Die Komplexe sind ebenfalls schwerlöslich in Hexan und Pentan, aber löslich in Benzol, THF und Toluol. Insgesamt zeigen diese jedoch durch die Phenylgruppen am Phosphor eine verbesserte Löslichkeit im Vergleich zu analogen $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexen, weshalb aus nur wenig Pentan umkristallisiert werden sollte, um eine hohe Ausbeute zu erzielen.



Schema 8: Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**9–15**).

NMR-Spektroskopie der $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe

Alle Komplexe wurden eingehend durch eine NMR-spektroskopische Untersuchung charakterisiert. Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aller Komplexe wurden diese ohne koordinierende Ethermoleküle, welche aus den Ausgangsverbindungen stammen könnten, isoliert.

Tabelle 1 fasst alle ^{31}P -NMR-Signale der $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe zusammen. Verglichen mit den freien Liganden $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ ($\delta_{\text{P}} = 17.6 \text{ ppm}$)³⁵ und $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ ($\delta_{\text{P}} = 12.3 \text{ ppm}$; Hauptisomer) sind die Signale der diamagnetischen Komplexe **1–3** und **9–11** wenig hochfeldverschoben und erscheinen in der Region zwischen $\delta_{\text{P}} = 8.1$ und 9.6 ppm . Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Komplexe mit paramagnetischem Metallzentrum sind breit und erscheinen sowohl tief- als auch wenig bis stark hochfeldverschoben. Auffällig ist, dass die Komplexe, die das gleiche paramagnetische Zentralmetall tragen, ähnliche Verschiebungen aufweisen. So erscheinen z. B. die ^{31}P -NMR-Signale der Samarium-Komplexe tieffeldverschoben bei $\delta_{\text{P}} = 25.3$ und 25.5 ppm , während die Signale der analogen Ytterbium-Komplexe hochfeldverschoben bei $\delta_{\text{P}} = -133.1$ und -138.5 ppm erscheinen.

Tabelle 1: ^{31}P -NMR-Signale (ppm) der $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe **1–15**.

	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$
Sc	9.5 (1)	9.2 (9)
Lu	9.6 (2)	9.4 (10)
Y	9.0 (3)	8.1 (11)
Yb	-133.1 (4)	-138.5 (12)
Sm	25.3 (5)	25.5 (13)
Nd	-88.3 (6)	-95.3 (14)
Pr	-59.0 (7)	-60.0 (15)
Ce	-3.9 (8)	- ^a

^a Nicht dargestellt.

Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexe **1–3** und **9–11** sind untereinander sehr ähnlich, als Beispiel ist daher in Abb. 8 das ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300.1 MHz) des Lutetium- $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexes **10** gezeigt. Die ^1H -NMR-Signale der $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

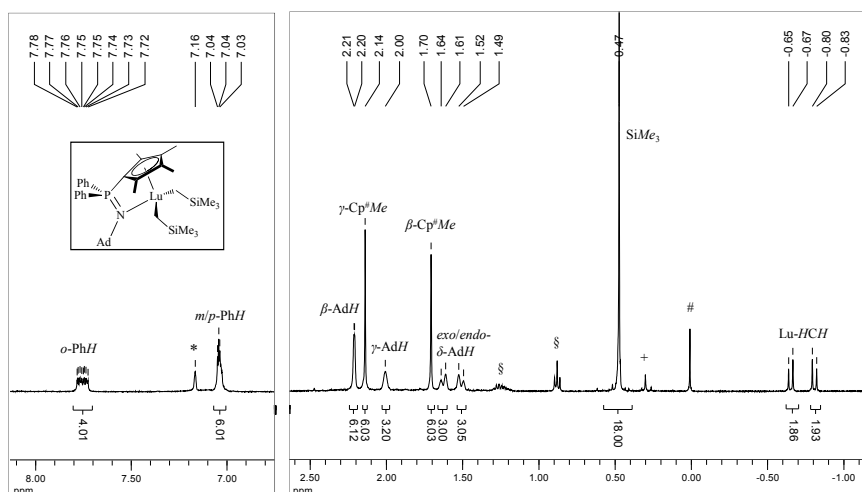


Abb. 8: Zwei Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **10** in C_6D_6 (27 °C, 300.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schliff fett, § Pentan, * Restprotonensignal von C_6D_6 .

Sehr interessante Signale zeigen die am Metallzentrum gebundenen CH_2 -Gruppen, die wie erwartet bei allen Komplexen zwischen $\delta_{\text{H}} = 0$ und -1 ppm erscheinen. Diese Protonen sind diastereotop und werden als zwei Dubletts ($^2J_{\text{HH}} \approx 11.2$ Hz) mit Dacheffekt bzw. im Fall der Yttrium-Komplexe wegen der hinzukommenden Yttrium-Wasserstoff-Kopplung (^{89}Y , $I = 1/2$, natürlichen Isotopenhäufigkeit = 100%) als zwei Dubletts von Dubletts mit Dacheffekt beobachtet. Die $^2J_{\text{HY}}$ -Kopplungen von ~ 2.8 Hz sind in dem gleichen Bereich wie die in der Literatur gefundenen Werte, etwa für den klassischen Y-CpSiN-CG-Komplex mit einer CH_2SiMe_3 -Funktion.^{11,52}

Die SiMe_3 -Gruppe erscheint bei den $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexen bei $\delta_{\text{H}} \approx 0.38$ ppm. Bei den $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexen erscheint diese als Folge der niedrigeren elektronenschiebenden Wirkung des Liganden etwas tieffeldverschoben bei $\delta_{\text{H}} \approx 0.47$ ppm.

Tabelle 2: ^1H -NMR-Signale (ppm) und Kopplungen (Hz) der diamagnetischen Komplexe **1–3** und **9–11**.

	Cp[#]P^{Me}N^{Ad}			Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}		
	1 (Sc)	2 (Lu)³⁵	3 (Y)	9 (Sc)	10 (Lu)	11 (Y)
Ln-HCH (ϕ^2J_{HH} , $^2J_{\text{HY}}$)	-0.38, -0.34 (11.3)	-0.93, -0.87 (11.3)	-0.75, -0.70 (11.1, 3.0)	-0.23, -0.14 (11.1)	-0.83, -0.67 (11.2)	-0.65, -0.48 (11.1, 2.7)
SiMe ₃	0.38	0.39	0.38	0.46	0.47	0.47
δ -AdH (ϕ^2J_{HH})	1.55-1.63	1.56	1.56	1.53, 1.67 (12.0)	1.49, 1.61 (12.1)	1.49, 1.62 (12.0)
γ -AdH	2.02	2.01	2.00	2.02	2.00	2.00
β -AdH	1.83	1.73	1.71	2.29	2.21	2.18
β -Cp [#] Me	2.01	2.04	2.03	1.67	1.70	1.70
γ -Cp [#] Me	2.16	2.11	2.11	2.16	2.14	2.13
Me ₂ P ($^2J_{\text{HP}}$)	1.16 (12.5)	1.15 (12.4)	1.16 (12.5)	-	-	-
<i>p</i> -/ <i>m</i> -PhH	-	-	-	7.02–7.04	7.03–7.04	6.98–7.06
<i>o</i> -PhH	-	-	-	7.73–7.81	7.72–7.78	7.66–7.77

Ein typisches Set an Adamantyl-Signalen ist im Bereich $\delta_{\text{H}} =$ von 1.5 bis 2.3 ppm angesiedelt. Bei den sterisch etwas weniger anspruchsvollen $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexen sind es drei (z. T. breite) Singulets mit einem Integralverhältnis von 6:6:3. Der Grund hierfür ist die C_3 -Symmetrieachse, welche durch die einzig mögliche Rotationsachse des Adamantylrests, die Stickstoff- α -Adamantylkohlenstoff-Bindung, verläuft. In den $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexen bewirken die Phenylreste am Phosphor eine Erhöhung des sterischen

Anspruchs. Dies betrifft die δ -Adamantylprotonen, welche in *exo*- und *endo*-Protonen aufspalten und als zwei Dubletts mit der Kopplung von $^2J_{\text{HH}} \approx 12.2$ Hz mit Dacheffekt beobachtet werden (Abb. 8).

Zwei Signale bei $\delta_{\text{H}} \approx 2$ ppm können den beiden Paaren an äquivalenten Methylprotonen am $\text{Cp}^\#$ -Ring zugeordnet werden. Die exakte Zuordnung der beiden Signale erfolgte mithilfe des HMBC-Spektrums bzw. der Kopplung von $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$ zum $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$.

Für die $\text{Cp}^\#\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexe erscheint zudem ein Dublett für die Me_2P -Protonen bei $\delta_{\text{H}} \approx 1.16$ ppm ($^2J_{\text{HP}} \approx 12$ Hz). Bei den aromatischen Protonen der Phenylgruppen am Phosphoratom der $\text{Cp}^\#\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexe wird beobachtet, dass die *meta*- und *para*-Protonensignale zu einem Multipllett bei 7.0–7.1 ppm zusammenfallen. Die Protonen der *ortho*-Position der Phenylringe befinden sich zwischen 7.6 und 7.8 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (62.9 MHz, C_6D_6) von **10** ist in Abb. 9 gezeigt, die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{Cp}^\#\text{PN}$ -Komplexe sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale erfolgte mittels HMQC- und HMBC-NMR-Spektren.

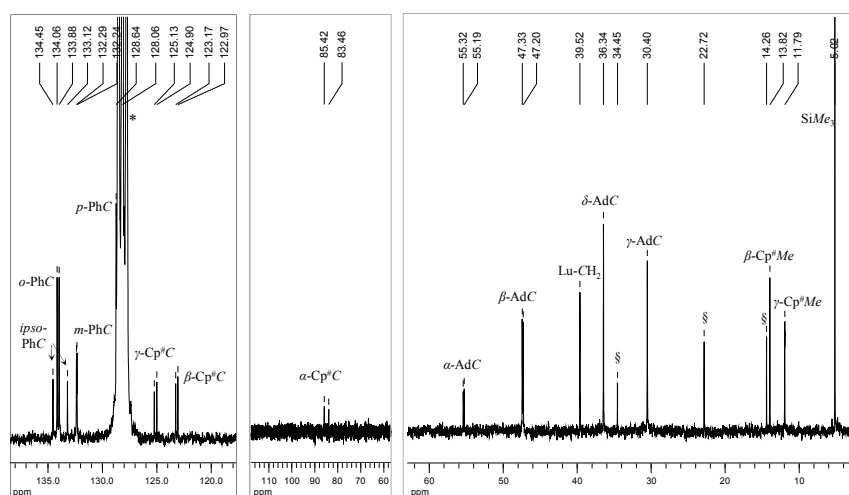


Abb. 9: ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** in C_6D_6 (4000 Scans, 27 °C, 62.9 MHz).

Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: § Pentan, * C_6D_6 .

In den ^{13}C -NMR-Spektren konnten die metallgebundenen Methylenkohlenstoffatome bei $\delta_{\text{C}} = 30\text{--}40$ ppm beobachtet werden. Die Sc-Komplexe weisen ein breites, schwaches Signal auf, die Lutetium-Komplexe ein scharfes Singulett, während für die Yttrium-Komplexe wegen der Yttrium-Kohlenstoff-Kopplung ein Dublett mit einer $^1J_{\text{CY}}$ -Kopplungskonstante von ~ 41 Hz beobachtet wird. Diese Kopplung ist ebenfalls mit den Beobachtungen bei den $\text{Y-CpSiN-CH}_2\text{SiMe}_3$ -Komplexen vereinbar.^{11,52,53}

Bei $\delta_{\text{C}} \approx 30, 36, 47, 55$ ppm ist das typische Signal-Set der Adamantylgruppe zu beobachten, wobei die β - und $\alpha\text{-AdC}$ wegen der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung als Dublett ($^2J_{\text{CP}} \approx 7$ Hz und $^3J_{\text{CP}} \approx 8$ Hz) erscheinen.

Die β - und $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$ sowie die quartären β - und γ -Kohlenstoffe des Cp -Ringes konnten mithilfe der 2D-NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Die β - und $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$ werden zwischen $\delta_{\text{C}} = 11$ und 14 ppm beobachtet. Der $\beta\text{-Cp}^\#\text{C}$ wird bei $\delta_{\text{C}} \sim 123$ ppm ($^2J_{\text{CP}} \sim 13$ Hz) und der $\gamma\text{-Cp}^\#\text{C}$ bei $\delta_{\text{C}} \sim 125$ ppm ($^3J_{\text{CP}} \sim 14$ Hz) beobachtet. Bei $\delta_{\text{C}} \sim 83$ ppm befindet sich das Kohlenstoffsignal des quartären $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$ mit einer starken C–P-Kopplung von $^1J_{\text{CP}} \sim 120$ Hz.

Die Methylgruppen am Phosphor (Cp[#]P^{Me}N^{Ad}) weisen ein Signal bei $\delta_C \sim 22$ ppm mit einer $^1J_{CP}$ -Kopplung von ~ 55 Hz auf. Die Phenylgruppen am Phosphor (Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}) zeigen vier Dubletts im aromatischen Bereich, wobei die *ipso*-PhC-Kohlenstoffatome mit einer $^1J_{CP}$ -Kopplung von ~ 83 Hz beobachtet werden.

Tabelle 3: ^{13}C -NMR-Signale (ppm) und Kopplungen (Hz) der diamagnetischen Komplexe **1–3** und **9–11**.

	Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad}			Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad}		
	1 (Sc)	2 (Lu) ³⁵	3 (Y)	9 (Sc)	10 (Lu)	11 (Y)
Ln-CH ₂ ($^1J_{CY}$)	36.8	38.3	31.4 (41.0)	38.4	39.5	32.7 (41.1)
SiMe ₃	4.5	4.9	4.7	4.6	5.0	4.9
γ -AdC ($^4J_{CP}$)	30.4 (1.1)	30.2	30.2	30.6	30.4	30.4 (0.8)
δ -AdC	36.4	36.3	36.3	36.5	36.3	36.3
β -AdC ($^3J_{CP}$)	47.2 (8.6)	47.2 (8)	47.6 (8.7)	47.3 (8.3)	47.2 (8.3)	47.5 (8.5)
α -AdC ($^2J_{CP}$)	54.6 (6.5)	54.1 (6)	54.3 (6.9)	55.5 (7.6)	55.2 (8.3)	55.4 (8.1)
γ -Cp [#] Me ($^4J_{CP}$)	12.0 (1.3)	11.8	11.4	12.3 (1.4)	11.8	11.8 (1.3)
β -Cp [#] Me	14.4	13.9	13.8	14.4	13.8	13.8
α -Cp [#] C ($^1J_{CP}$)	84.8 (114.0)	83.8 (115)	84.6 (116.1)	85.5 (122.7)	83.5 (123.6)	85.2 (124.9)
γ -Cp [#] C ($^3J_{CP}$)	125.7 (14.2)	123.5 (14)	123.7 (14.4)	127.0 (14.2)	124.9 (14.3)	125.1 (14.6)
β -Cp [#] C ($^2J_{CP}$)	122.6 (12.8)	121.5 (13)	121.9 (13.4)	124.1 (12.4)	123.0 (11.5)	123.2 (12.6)
Me ₂ P	21.6 (54.7)	21.9 (54)	21.9 (54.9)	-	-	-
<i>p</i> -PhC ($^4J_{CP}$)	-	-	-	128.5 (12.1)	128.6	128.6 (12.2)
<i>m</i> -PhC ($^3J_{CP}$)	-	-	-	132.3 (2.9)	132.2 (2.8)	132.2 (2.9)
<i>ipso</i> -PhC ($^1J_{CP}$)	-	-	-	133.4 (83.0)	133.1 (83.7)	133.8 (83.4)
<i>o</i> -PhC ($^2J_{CP}$)	-	-	-	134.1 (11.2)	133.9 (11.0)	133.9 (11.4)

Komplexe **4–8** und **12–15** besitzen ein paramagnetisches Metallzentrum, welches wegen der ungepaarten Elektronen ein permanentes magnetisches Moment hat. Dennoch ist, wie in der allgemeinen Einleitung erläutert (Kapitel 1.2.5), eine NMR-spektroskopische Untersuchung möglich, wobei die Zuordnung der Signale allerdings nicht trivial ist und die Analyse von zwei-dimensionalen NMR-Spektren essentiell ist.

Abhängig vom Metallzentrum und der Stärke dessen magnetischen Moments (μ), erstrecken sich die Signale der 1H -NMR-Spektren in C₆D₆ über einen unterschiedlich weiten Bereich. So sind die Signale des Samarium-Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Komplexes über einem Bereich von -7 bis 13 ppm, also über 20 ppm, verteilt, wobei die Signale des analogen Ytterbium-Komplexes sich über fast 400 ppm erstrecken (Tabelle 4).

Tabelle 4: Bereich des 1H -NMR-Spektrums (ppm) der paramagnetischen Komplexe **4–8** und **12–15**.

Metallzentrum	Elektronenkonfiguration	μ_J/μ_B ⁵⁴	Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} (Δ)	Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} (Δ)
Ce ³⁺	[Xe]4f ¹	2.54	-23 bis 44 (67)	-
Pr ³⁺	[Xe]4f ²	3.58	-47 bis 92 (139)	-49 bis 89 (138)
Nd ³⁺	[Xe]4f ³	3.62	-22 bis 30 (52)	-24 bis 31 (55)
Sm ³⁺	[Xe]4f ⁵	0.84	-7 bis 13 (20)	-8 bis 13 (21)
Yb ³⁺	[Xe]4f ¹³	4.54	-244 bis 149 (393)	-251 bis 166 (417)

Die 1H -NMR-Signale der paramagnetischen Cp[#]PN-Komplexe sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Generell ist beim Vergleich dieser NMR-Spektren (mit Ausnahme von Yb, siehe unten) zu beobachten, dass die Komplexe mit dem gleichen Ligandsystem bei unterschiedlichem Zentralmetall eine ähnliche Anordnung der Signale aufweisen. Zudem befinden sich die Signale von gleichen Atomgruppen

($\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ vs. $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$) bei Komplexen mit dem gleichen Zentralmetall bei der fast identischen Verschiebung (Tabelle 5). Dies deutet darauf hin, dass durch den Austausch des Liganden keine nennenswerten Veränderungen in der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität des Ln^{3+} -Ions stattfinden. Mit Hilfe dieser Beobachtungen konnten die Signale der stark paramagnetischen Verbindungen (Pr und Yb), bei denen die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren wegen der Breite der Signale nicht möglich ist, dennoch vollständig zugeordnet werden.

Tabelle 5: ^1H -NMR-Signale (ppm) und Kopplungen (Hz) der paramagnetischen $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplexe **4–8** und **12–15**.

$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}$; R =	Sm		Nd		Ce		Pr	Yb	
	Me (5)	Ph (13)	Me (6)	Ph (14)	Me (8)	Me (7)	Ph (15)	Me (4)	Ph (12)
Ln-HCH	12.53 10.61	12.82 10.63	29.62 20.30	30.18 19.04	43.30 36.86	91.74 86.58	91.56 82.14	−243.89 −215.83	−250.84 −219.84
$\beta\text{-Cp}^{\text{Me}}$	5.06	4.53	11.44	10.91	11.89	25.94	23.70	−71.44	−68.88
$o\text{-PhH}$	-	9.77	-	14.22	-	-	18.50–18.52	-	−25.06
$m\text{-PhH}$ ($^3J_{\text{HH}}$)	-	7.87 (7.5)	-	9.62	-	-	11.66–11.70	-	−7.28
$p\text{-PhH}$ ($^3J_{\text{HH}}$)	-	7.71 (7.4)	-	9.10 (7.2)	-	-	10.70 (7.4)	-	−4.27
Me_2P ($^3J_{\text{HP}}$)	3.87	-	10.58 (6.0)	-	8.43	13.92 (11.9)	-	−38.71	-
SiMe_3	1.25	1.39	2.62	3.02	1.69	2.96	3.15	−18.37	−19.01
$\text{exo-}\delta\text{-AdH}$ ($^2J_{\text{HH}}$)	−0.29 (11.6)	−0.43 (12.0)	−3.62 (11.9)	−3.92 (11.4)	−3.71 (10.8)	−9.33 (10.9)	−9.60 (9.3)	35.33	37.77
$\gamma\text{-AdH}$	−0.46	−0.64	−4.94	−5.54	−5.07	−12.68	−13.30	46.40	49.43
$\text{endo-}\delta\text{-AdH}$ ($^2J_{\text{HH}}$)	−0.87 (11.6)	−0.94 (11.9)	−5.83 (11.9)	−6.23 (11.4)	−5.56 (10.9)	−13.14 (10.2)	−13.34	45.92	49.36
$\gamma\text{-Cp}^{\text{Me}}$	−4.07	−3.96	−13.52	−13.00	−14.77	−30.25	−28.41	104.27	103.38
$\beta\text{-AdH}$	−6.70	−7.08	−21.72	−23.62	−22.10	−46.66	−49.64	148.54	165.68

Als Beispiele sind die ^1H -NMR-Spektren von $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplex **5** (500.1 MHz, C_6D_6) in Abb. 10 und $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplex **15** (300.1 MHz, C_6D_6) in Abb. 11 dargestellt.

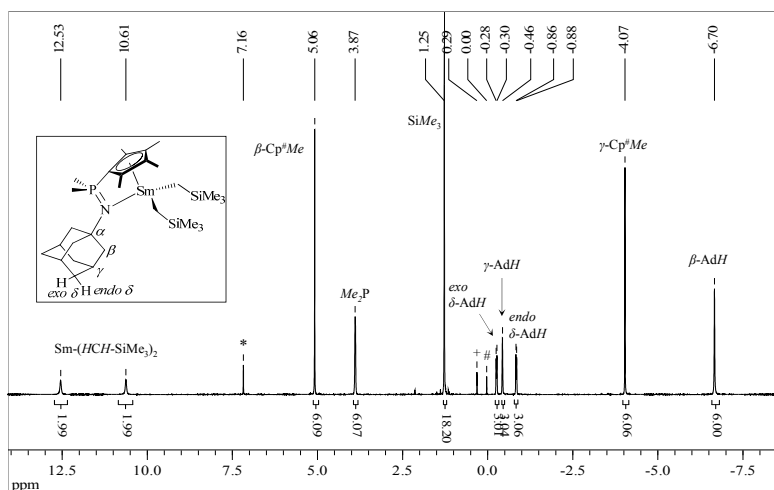


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von **5** in C_6D_6 (27 °C, 500.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schliff fett, * Restprotonensignal von C_6D_6 .

Generell sind die Resonanzen in den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **4–8** und **12–15** scharfe Signale außer den zwei breiten, stark tieffeldverschoben Signalen der chemisch nicht äquivalenten, diastereotopen Protonen der $\text{Ln-CH}_2\text{-SiMe}_3$ -Methylengruppe (bei **5** δ_{H} = 10.61 und 12.53 ppm). Wird die Ähnlichkeit der

Lage dieser Protonen im Molekül bedacht, so ist die große Differenz der chemischen Verschiebung dieser diastereotopen Methylenprotonen, die beim Nd-Komplex **6** z. B. schon ~ 10 ppm beträgt, erwähnenswert. Da die Beeinflussung der Protonenresonanz zu $1/r^3$ proportional ist (r ist der Abstand zum Kern), ändert sich der Einfluss bei Protonen, welche sich nah am paramagnetischen Metallzentrum befinden, bereits bei kleinen Abstandsunterschieden sehr stark.

Sehr ausgeprägt lässt sich das Signal der etwas tieffeldverschobenen Trimethylsilylgruppe (bei **5** $\delta_H = 1.25$ ppm) erkennen.

Alle Adamantylsignale sind dagegen deutlich hochfeldverschoben. Die β -Methylen-Protonen der Adamantylgruppe, welche nah am paramagnetischen Lanthanoidkern sind, weisen in den Spektren die am stärksten hochfeldverschobenen Signale auf (bei **5** $\delta_H = -6.70$ ppm). Die chemische Verschiebung der Signale für die γ - und δ -Adamantylprotonen ist, wegen der fast identischen Entfernung von dem paramagnetischen Metallzentrum, ungefähr in der gleichen Größenordnung (γ -AdH bei **5** $\delta_H = -0.46$ ppm). Interessant ist die Aufspaltung der δ -Adamantyl-Protonen in zwei Dubletts (bei **5** $\delta_H = -0.29$ und -0.87 ppm) mit der gleichen Kopplung (bei **5** $^2J_{HH} = 11.6$ Hz), die den diastereotopen *exo*- und *endo*- δ -AdH-Protonen zugewiesen werden können. Diese Aufspaltung wird bei den diamagnetischen Komplexen nur bei den Phenylsubstituierten Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}-Liganden beobachtet, hingegen bei allen paramagnetischen Cp[#]PN-Komplexen.

Die Methylgruppen am Phosphor (Cp[#]PMcN^{Ad}) und die aromatischen Signale der Phenylgruppen am Phosphor (Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}) sind tieffeldverschoben. Durch die paramagnetische Verschiebung sind die Signale der Phenylprotonen über einen großen ppm-Bereich verteilt (Abb. 11). Die *o*-PhH erscheinen durch die relative Nähe zu dem paramagnetischen Zentrum am weitesten tieffeldverschoben (für **15** $\delta_H = 18.51$ ppm). Die Signale für die etwas weiter vom Metallzentrum lokalisierten *m*-PhH-Atome werden weniger tieffeldverschoben ($\delta_H = 11.68$ ppm) und schließlich erscheinen die Signale für die am weitesten vom paramagnetischen Zentrum entfernten *p*-PhH-Atome nur wenig verschoben ($\delta_H = 10.70$ ppm).

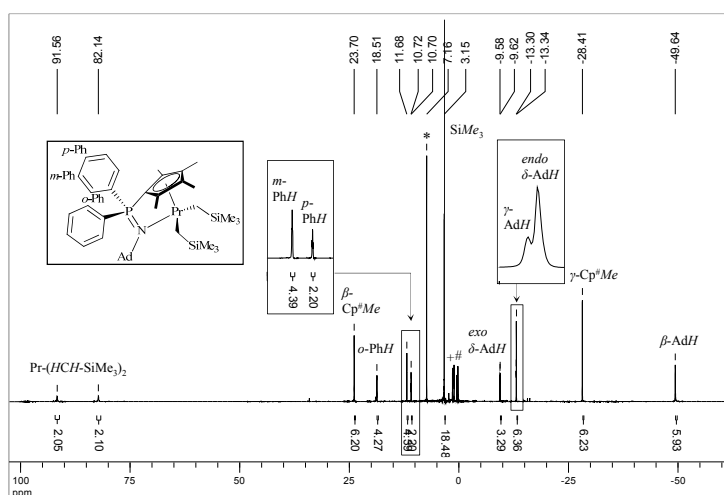


Abb. 11: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **15** in C_6D_6 (27 °C, 300.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schliffett, * Restprotonensignal von C_6D_6 .

Bei allen paramagnetischen Cp[#]PN-Komplexen erscheint ein Set der chemisch äquivalenten Methylprotonen des Cp[#]-Ringes hoch-, das andere tieffeldverschoben (für **5** (Sm) $\delta_H = -4.07$ und 5.05 ppm und für **6** (Nd) $\delta_H = -13.52$ und 11.44 ppm). Solch eine Signal-Aufteilung wurde schon zuvor in den verwandten homoleptischen Verbindungen $[\text{Ln}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$: $\delta_H = 0.82$ und -5.70 ppm;⁵⁵

Ln = Nd: $\delta_{\text{H}} = 16.64$ und -16.68 ppm)⁵⁶ berichtet. Dieses Phänomen wurde außerdem bei dem Übergangsmetall Chrom beobachtet. So erscheinen die Signale der Methylprotonen eines von der Gruppe um ENDERS synthetisierten Chrom-CG-Komplexes mit einer Cp[#]-Einheit bei $\delta_{\text{H}} = 27.6$ und -41.1 ppm.⁵⁷ Die Zuordnung dieser Signale wurde durch quantenchemische sowie durch DFT-Rechnungen verifiziert.⁵⁷ Der Chrom-Komplex lässt sich als d-Metall schwer mit den Lanthanoiden vergleichen, jedoch wurde dieses Themengebiet in der Lanthanoidchemie nur wenig untersucht. Die Ursache für die große Differenz der chemischen Verschiebung der Signale zueinander ist die Anisotropie des durch die ungepaarten Elektronen des Metallzentrums erzeugten Magnetfeldes.

Bis heute wird die Zuordnung von ¹³C-NMR-Resonanzen und deren detaillierte Analytik für paramagnetische organometallische Lanthanoide selten in der Literatur diskutiert. Die ¹³C-NMR-Spektren von Verbindungen **6**, **7**, **13** und **14** wurden als Langzeitmessungen (4000 oder 5000 Scans) in C₆D₆ bei 27 °C aufgenommen. Die Zuordnung erfolgte mittels HMBC- und HSQC-Experimente. Mit Hilfe des paramagnetischen HMBC's kann das tieffeldverschobene Signal bei $\delta_{\text{H}} = 5.05$ ppm eindeutig den dem α -Cp[#]C-Atom näher stehenden Methylgruppen β -Cp[#]Me zugeordnet werden, da eine ³J_{CH}-Kopplung zum α -Cp[#]C beobachtet werden kann (Abb. 12), die bei der hochfeldverschobenen Gruppe γ -Cp[#]Me bei $\delta_{\text{H}} = -4.07$ ppm nicht zu sehen ist. Bei dem von der Gruppe um ENDERS behandelten Komplex kann ebenfalls das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 27.6$ ppm den inneren und das Signal bei $\delta_{\text{H}} = -41.1$ ppm den äußeren Methylgruppen zugeordnet werden.⁵⁷

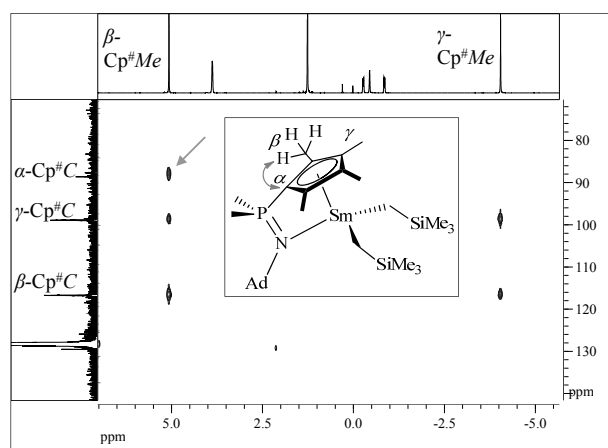


Abb. 12: Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums von **5** (27 °C) in C₆D₆ mit Zuordnungen. Das ¹H-NMR-Spektrum (500.1 MHz) ist oben, während das ¹³C-NMR-Spektrum (125.8 MHz) an der linken Seite des Spektrums gezeigt wird.

Beim Betrachten der ¹³C-NMR-Signale der Verbindungen mit paramagnetischem Metallzentrum fällt auf, dass diese in etwa dem gleichen Bereich wie die ¹³C-NMR-Signale von analogen Komplexen mit diamagnetischem Metallzentrum erscheinen. Dies wird dadurch erklärt, dass der Einfluss des permanenten magnetischen Moments der *f*-Elemente auf das magnetische Moment der Atomkerne durch den Raum und nicht durch die kovalenten Bindungen ausgeübt wird. Die Protonenresonanz wird dadurch stark beeinflusst, die Kohlenstoffsignale jedoch wenig (vgl. Kapitel 1.2.5).

Anzumerken ist, dass Signale, welche bei den diamagnetischen Komplexen als Dubletts erscheinen, hier als Singulets zu erkennen sind (Abb. 12). Das Signal der Ln-CH₂-SiMe₃-Atome konnte in den ¹³C-NMR-Spektren nicht beobachtet werden. Dies wurde jedoch häufig in der Literatur beschrieben, wie beispielsweise für die homoleptische Verbindung [Sm(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂].⁸

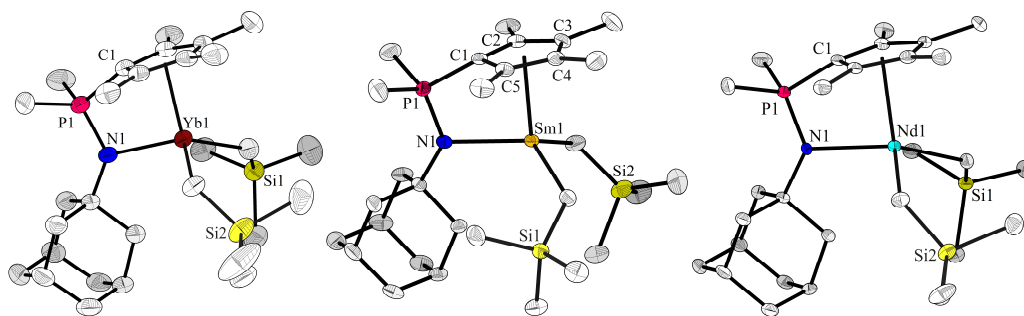


Abb. 14: Molekülstrukturen der Ytterbium- (**4**), Samarium- (**5**)³⁹ und Neodym- (**6**) Cp[#]PMeNAd-Komplexe. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 und 7 präsentiert. Neben den im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten Komplexen **4** und **6** sind zum besseren Vergleich zudem die bereits kristallisierten Cp[#]PN-Komplexen **1–3**^{34,35} und **5**,³⁹ und der freie Ligand {Cp[#]PMeNAd}H^{34,35} aufgelistet. Die Komplexe sind nach der Größe des Zentralmetalles sortiert.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Komplexe **1–6** und des {Cp[#]PMeNAd}H-Liganden.

	1 (Sc)	2 (Lu)	4 (Yb)	3 (Y)	5 (Sm)	6 (Nd)	{Cp [#] PMeNAd}H
Ln–N	2.185(2)	2.278(3)	2.279(3)	2.316(4)	2.367(3)	2.389(3)	-
Ln–C1	2.431(2)	2.545(4)	2.560(3)	2.599(3)	2.642(3)	2.669(3)	-
Ln–Cp _{zentr}	2.235	2.285	2.362	2.392	2.450	2.482	-
Ln–C _{CH₂SiMe₃}	2.243(3)	2.360(4)	2.372(3)	2.416(5)	2.472(3)	2.514(4)	-
Ln–C _{CH₂SiMe₃}	2.234(3)	2.358(4)	2.361(4)	2.434(5)	2.469(4)	2.500(4)	-
P–N	1.606(2)	1.600(3)	1.601(3)	1.605(4)	1.593(3)	1.599(3)	1.659(2)
P–C1	1.769(3)	1.774(4)	1.774(3)	1.753(6)	1.774(3)	1.775(4)	1.724(2)
C _{Cp} –C _{Cp} ^a	1.42	1.43	1.42	1.43	1.41	1.42	1.41
ΔC _{Cp} –C _{Cp} ^b	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.07

^a Mittelwert der fünf C_{Cp}–C_{Cp}-Bindungsabstände; ^b Maximale Bindungslängendifferenz zweier C_{Cp}–C_{Cp}-Bindungsabstände.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **1–6**.

	1 (Sc)	2 (Lu)	4 (Yb)	3 (Y)	5 (Sm)	6 (Nd)
C1–Ln–N	68.0(1)	65.2(1)	64.9(1)	63.3(1)	62.4(1)	61.8(1)
Cp _{zentr} –Ln–N	97.6	95.8	92.9	91.5	89.4	88.6
C _{CH₂SiMe₃} –Ln–N	108.4(1)	109.9(2)	106.9(1)	106.6(2)	107.5(1)	107.5(1)
C _{CH₂SiMe₃} –Ln–N	114.6(1)	115.9(2)	117.1(1)	118.5(1)	119.9(1)	120.0(1)
C _{CH₂SiMe₃} –Ln–C _{CH₂SiMe₃}	107.5(1)	109.9(2)	111.0(1)	111.5(2)	113.1(1)	113.9(1)
Ln–C _{CH₂SiMe₃} –Si	138.9(2)	136.7(2)	134.2(2)	132.4(2)	123.2(2)	131.0(2)
Ln–C _{CH₂SiMe₃} –Si	128.0(1)	127.0(2)	126.6(2)	124.7(2)	131.4(2)	121.1(2)
C _{Cp} –P–N–Ln	7.3(1)	8.2(2)	3.3(2)	2.1(2)	2.5(2)	1.1(2)
C _{Cp} –P–N–C _{Ad}	171.0(2)	171.5(3)	175.9(3)	175.9(4)	177.4(3)	176.6(3)

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexan- (**9**)⁵⁰ oder Pentanlösung (**10**, **11**) bei –30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **9**, **10** und **11** erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 15 dargestellt. Der Komplex **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Komplexe **10** und **11** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei 0.5 fehlgeordnete Moleküle Pentan pro Elementarzelle eingebaut sind.

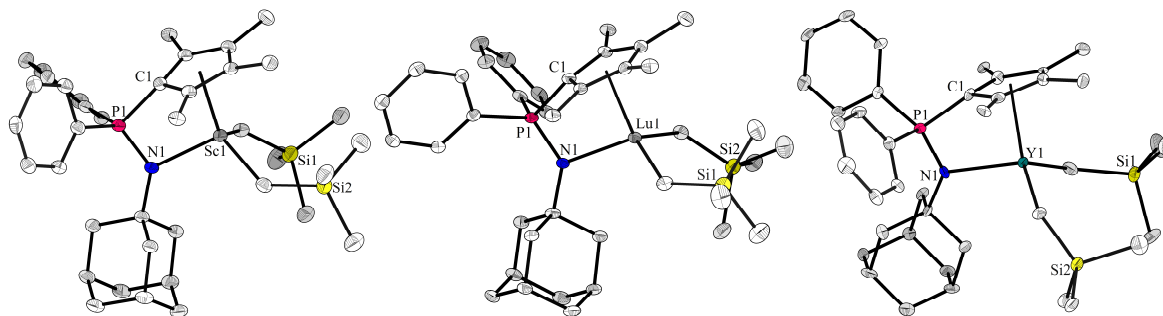


Abb. 15: Molekülstrukturen der Scandium- (**9**), Lutetium- (**10**) und Yttrium- (**11**) Cp[#]PPhN-Komplexe. Die Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe und zum besseren Vergleich der freie Ligand {Cp[#]PPhNAd}⁺H sind in Tabelle 8 und 9 präsentiert.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Komplexe **9–11** und des {Cp[#]PPhNAd}⁺H-Liganden.

	9 (Sc)	10 (Lu)	11 (Y)	{Cp [#] PPhNAd} ⁺ H
Ln–N	2.213(2)	2.293(3)	2.343(8)	-
Ln–C1	2.427(2)	2.535(5)	2.584(10)	-
Ln–Cp _{zentr}	2.227	2.331	2.398	-
Ln–CH ₂ SiMe ₃	2.233(2)	2.358(5)	2.408(13)	-
Ln–C _{CH2SiMe3}	2.243(3)	2.349(5)	2.409(13)	-
P–N	1.605(2)	1.598(4)	1.612(10)	1.667(4)
P–C1	1.773(3)	1.779(4)	1.781(9)	1.706(3)
C _{Cp} –C _{Cp} ^a	1.42	1.43	1.41	1.41
ΔC _{Cp} –C _{Cp} ^b	0.05	0.03	- ^c	0.08

^a Mittelwert der fünf C_{Cp}–C_{Cp}-Bindungsabstände; ^b Maximale Bindungslängendifferenz zweier C_{Cp}–C_{Cp}-Bindungsabstände; ^c Nicht bestimmbar.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **9–11**.

	9 (Sc)	10 (Lu)	11 (Y)
C1–Ln–N	67.8(1)	64.5(1)	100.5(4)
Cp _{zentr} –Ln–N	97.4	92.3	91.2
CH ₂ SiMe ₃ –Ln–N	105.0(1)	111.2(1)	111.4(4)
C _{CH2SiMe3} –Ln–N	104.0(1)	105.7(1)	106.3(3)
CH ₂ SiMe ₃ –Ln–C _{CH2SiMe3}	111.6(1)	116.5(2)	118.4(4)
Ln–C _{CH2SiMe3} –Si	135.2(1)	126.9(3)	128.8(7)
Ln–C _{CH2SiMe3} –Si	132.9(1)	131.0(2)	126.0(6)
C _{Cp} –P–N–Ln	9.7(1)	12.9(2)	12.8(5)
C _{Cp} –P–N–C _{Ad}	174.9(2)	166.3(4)	165.5(10)

Im festen Zustand nehmen die Komplexe eine mononukleare Struktur an, in der eine chelatartige Koordination des CpPN-Liganden gefunden wurde. Somit verfügen diese Verbindungen im Festkörper alle über ein CG-Strukturmotiv. Die Koordinationspolyeder um die Metallatome, bestehend aus dem Stickstoffatom des CpPN-Liganden, dem Zentrum des Cp[#]-Ringes und den Kohlenstoffatomen der beiden Alkylgruppen, lassen sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Die Winkel am Zentralatom entsprechen in etwa dem idealen Tetraederwinkel (109.4°),⁵⁴ wobei die Winkel zum CpPN-Liganden durch die Chelatfunktion kleiner sind (89–98°) und die zu den Alkylgruppen durch deren repulsive

sterische Wechselwirkung größer sind (105–120°). Auch die Ln–C–Si-Winkel sind deutlich größer als in einem idealen Tetraeder (121–139°).

Ein Vergleich der Struktur des freien Liganden und der Komplexe verdeutlicht die Steigerung des aromatischen Charakters der Cp[#]-Einheit, die an dem Metallzentrum koordiniert ist. So beträgt die maximale Differenz der Bindungslängen C_{Cp}–C_{Cp} im Cp-Ring für den Ligand 0.07 Å (Cp[#]P^{Me}N^{Ad}) bzw. 0.08 Å (Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}) und nur 0.03–0.06 Å für die Komplexe. Die Ln–Cp_{zent}-Bindungslängen und die mittlere Ln–C_{CH₂SiMe₃}-Bindungslänge sind in dem typischen Bereich für Komplexe, welche η⁵-Cp^{*}-(C₅Me₅-) bzw. η⁵-Cp[#]H-(C₅Me₄H-) und σ-Alkyle als Liganden enthalten (vgl. Komplexe von Sc,^{15,59,60} Lu,^{8,61} Yb,^{8,62} Y,^{10,14,62} und Sm^{8,63}; von Nd konnten keine Beispiele gefunden werden). Die Metallatome sitzen nicht zentral unter dem Cp[#]-Ring, sondern sind etwas zum Phosphazenenarm hin verschoben. Dies ist an dem unterschiedlichen Abstand der Metallatome zu den C_{Cp}-Atomen zu erkennen (z. B. Sm–C1 = 2.642(3) < Sm–C4 = 2.804(4) Å). Die Werte liegen aber alle in einem Bereich, der für eine bindende Wechselwirkung erwartet wird und belegen zusammen mit der hohen Konjugation im Cp-Ring eine η⁵-Koordination der Cp-Einheit.

Die P–C_{Me}- bzw. P–C_{Ph}- und N–C_{Ad}-Bindungsabstände in den Komplexen sind fast genau so lang wie im freien Liganden. Die P–C_{Cp}-Bindung (1.753–1.779 Å) ist in den Komplexen deutlich länger als im Liganden (1.724 bzw. 1.706 Å). Die Bindungslängen liegen zwischen den Werten für P–C-Einfach- und Doppelbindungen in Ph₃P=C₅H₄ (d(P–C_{Ph}) = 1.806 Å und d(P–C_{Cp}) = 1.718(2) Å).⁶⁴ Die P–N-Bindungslängen sind dagegen deutlich kleiner (1.593–1.606 Å) als in dem freien Amino-phosphoran-Liganden (1.659(2) Å bzw. 1.667 Å). Diese liegen in dem zu erwartenden Bereich für eine P–N-Doppelbindung (d(P–N) = 1.553(2) Å in 2,6-Me₂C₆H₃N=PPh₃;⁶⁵ vgl. die üblichen Bindungslängen für reine P–N-Einfachbindungen liegen bei ca. 1.78 Å).⁶⁶

Das außergewöhnliche Donorvermögen des am Phosphor gebundenen Stickstoffatoms beruht auf dem zwitterionischen Charakter der Phosphazenen-Gruppe mit hoher negativer Ladungsdichte am Stickstoffatom. Aus diesem Grund kann bei den Metall-Stickstoff-Bindungen der CpPN-Komplexe eine Variation der Bindungslängen beobachtet werden. Während z. B. bei Zirkonium, die Zr–N-Bindung zum CpPN-Liganden normalerweise relativ lang ist und eine Donor-Akzeptor-Bindung darstellt,⁶⁷ sind die Ln–N-Bindungslängen (2.185(2) für Sc bis 2.389(3) Å für Nd) kurz und eindeutig als Bindungen mit hohem kovalenten Anteil zu beschreiben. Diese sind nur leicht länger als kovalente Amido-Bindungen in CGC's des Typs: [{CpSiN}Ln(R)(L)] (2.082 Å für Sc bis 2.357 Å für Nd)⁴⁸ und in homoleptischen Amido-Komplexen [Ln{N(SiMe₃)₂}]₃ (ø 2.05 Å,⁶⁸ für Sc bis ø 2.29 Å für Nd;⁶⁹ für weitere SEM vgl. Lu,⁷⁰ Y,⁷¹ Yb,⁷² Sm⁷³). Zum Vergleich: die üblichen Bindungslängen für reine Ln–N-Donor-Akzeptor-Bindungen zu tertiären Aminliganden wie [{Me₃TACN}^bLn(CH₂SiMe₃)₃] weisen viel längere Ln–N-Bindungen auf: z. B. Sc–N 2.47 Å, Y–N 2.60 Å⁷⁴ und Sm–N 2.63 Å.⁷⁵ Das relativ starke Donorvermögen des Phosphazenen-Stickstoffatoms, ausgedrückt durch die kleine Ln–N Bindungslänge, weist darauf hin, dass die anionische Ladung am Stickstoffatom nur eine niedrige Stabilisierung durch das Phosphoniumzentrum erfährt. Dies wird ebenfalls durch die relativ langen P–N-Bindungsabstände von 1.60±0.01 Å gezeigt. Werden die Komplexe gleicher Metalle mit unterschiedlichen Liganden verglichen, steigt die Ln–N-Bindungsstärke (kleinerer Bindungsabstand) bei basischeren Liganden. Somit sind die Ln–N-Bindungen bei den Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Komplexe etwas stärker als bei den Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}-Komplexe (2.185(2) für **1** und 2.213(2) für **9**).

^b Me₃TACN: 1,4,7-Trimethyltriazacyclononan.

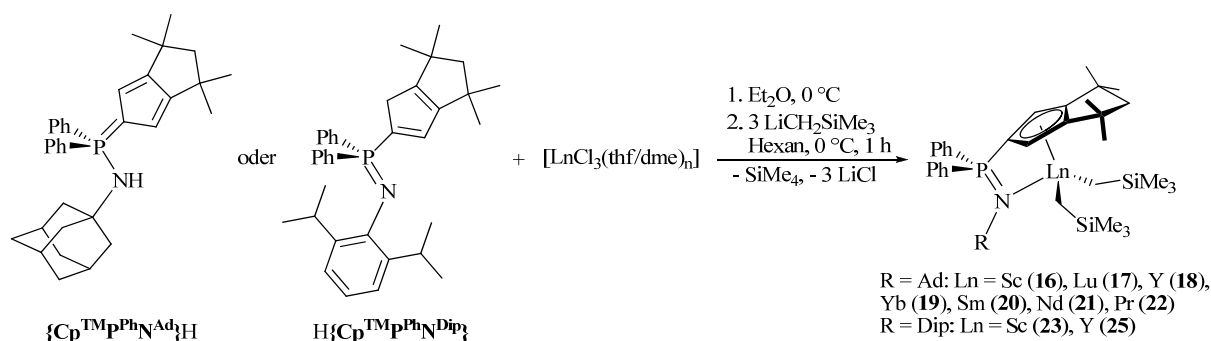
Der Cp_{zent}-Ln-N-Winkel in CpPN-Alkylkomplexen (89–98°) ist deutlich kleiner als in analogen CpSiN-Alkyl-Komplexen ([Cp[#]SiMe₂N(2,4,6-Me₃C₆H₂)Ln(*o*-CH₂C₆H₄NMe₂)(thf)] Ln = Sc: 104.4°; Lu: 97.8°; Y: 96.4°; Sm: 94.3°; Nd: 93.2°).⁴⁸ Tendenziell sinkt dieser mit der Größe des Zentralmetalles (**1**: 97.6° und **6**: 88.6°). Zudem ist der Winkel etwas kleiner bei dem sterisch anspruchsvolleren Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}-Komplexen im Vergleich mit Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Komplexen mit dem gleichen Zentralmetall (**2**: 95.8° und **10**: 92.3°).

Der Torsionswinkel C_{Cp}-P-N-C_{Ad} beträgt 166.3(4)–177.4(3)°, d. h. die C_{Cp}-P- und die N-C_{Ad}-Bindungen sind fast antiperiplanar zueinander angeordnet.

Der Torsionswinkel C_{Cp}-P-N-Ln drückt die Verdrillung des CpPN-Liganden aus und kann als Maßstab für die Spannung im Chelatring, die durch die Substituenten und Ligandengeometrie verursacht wird, angesehen werden. Tendenziell sinkt dieser mit der Größe des Zentralmetalles (**1**: 8.2° und **6**: 1.1°). Zudem erhöht sich die Größe der Verdrillung tendenziell in Richtung größer werdenden sterischen Anspruchs der beteiligten Ligandfragmente. Somit sind die Werte bei den Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}-Komplexen größer (9.7–12.9°) als bei den Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Komplexen (1.1–8.2°).

3.4.3 Darstellung der CpTMPN-Seltenerdmetalldialkyle

Für die Synthese der Lutetiumkomplexe mit den Liganden {CpTMP^{Ph}N^{Ad}}H und H{CpTMP^{Ph}N^{Dip}} wurde von PETROV, wie in der Einleitung erläutert (Kapitel 3.2.2), [Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] verwendet. Die Komplexe [{CpTMP^{Ph}N^{Ad}}Lu(CH₂SiMe₃)₂] (**17**)³⁴ und [{CpTMP^{Ph}N^{Dip}}Lu(CH₂SiMe₃)₂] (**24**)³⁴ wurden in hoher Ausbeute als mikrokristalline, farblose Feststoffe isoliert. Für die Synthese von Komplex **17** und der anderen SEM-CpTMPN-Komplexe wurde im Rahmen dieser Arbeit das gleiche Syntheseprotokoll verwendet wie für die Cp[#]PN-Komplexe (Kapitel 3.4.2). Durch Reaktion der {CpTMP^{Ph}N}H-Liganden mit SEM-Chloriden und drei Äquivalenten LiCH₂SiMe₃ (Schema 9) konnten die gewünschten *Bis*(Alkyl)-CpTMPN-Komplexe: [{*η*⁵:*η*¹-CpTMP^{Ph}N^{Ad}}Ln(CH₂SiMe₃)₂] (Ln = Sc (**16**),⁵⁰ Lu (**17**), Y (**18**),³⁹ Yb (**19**), Sm (**20**),³⁹ Nd (**21**) und Pr (**22**)) und [{*η*⁵:*η*¹-CpTMP^{Ph}N^{Dip}}Ln(CH₂SiMe₃)₂] (Ln = Sc (**23**) und Y (**25**))³⁹ dargestellt werden.



Schema 9: Darstellung von [{*η*⁵:*η*¹-CpTMPN}Ln(CH₂SiMe₃)₂] (**16–23** und **25**).

Die Komplexe **16–25** sind luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die eine gute Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen und eine sehr gute Löslichkeit in Ethern und aromatischen Lösungsmitteln zeigen. Die Ausbeute der CpTMPN-Komplexe variiert zwischen 32–76%.

Die Komplexe mit dem CpTMP^{Ph}N^{Dip}-Liganden und die mit dem CpTMP^{Ph}N^{Ad}-Liganden weisen eine unterschiedliche Thermostabilität auf. Verbindungen **23–25** scheinen weniger stabil zu sein als die analogen Komplexe **16–18**. Komplexe **23** und **24** sind bei Raumtemperatur als Feststoff und in Lösung stabil, zersetzen sich aber schnell bei höheren Temperaturen. Der Yttrium Komplex **25** ist bei

Raumtemperatur weder in Lösung noch als Feststoff stabil. Versuche stabile Komplexe mit größeren SEM zu isolieren, wie beispielsweise Samarium, blieben daher erfolglos.³⁹

NMR-Spektroskopie der $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexe

Alle Komplexe wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die ^{31}P -NMR-Signale der $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexe und zum Vergleich der $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Signale der diamagnetischen Komplexe **16–18** und **23–25** treten in der Region zwischen 6.4–7.3 bzw. 8.9–9.3 ppm auf, ähnlich zu den $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexen. Die Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale der paramagnetischen Komplexe **19–22** sind ebenfalls sehr ähnlich zu denen der analogen $[\{\text{Cp}^{\#}\text{PN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexe.

Tabelle 10: ^{31}P -NMR-Signale (ppm) der $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ - und $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexe.

Metallzentrum	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$	$\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$	$\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}$
Sc	9.5 (1)	9.2 (9)	7.3 (16)	8.9 (23)
Lu	9.6 (2)	9.4 (10)	6.4 (17)	9.3 (24)
Y	9.0 (3)	8.1 (11)	6.5 (18)	9.1 (25)
Yb	−133.1 (4)	−138.5 (12)	−117.2 (19)	–
Sm	25.3 (5)	25.5 (13)	24.4 (20)	–
Nd	−88.3 (6)	−95.3 (14)	−92.0 (21)	–
Pr	−59.0 (7)	−60.0 (15)	−66.0 (22)	–
Ce	−3.9 (8)	–	–	–

Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist ersichtlich, dass **16–25**, wie die $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe, ohne koordinierende Solvensmoleküle isoliert wurden. Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexe **16–18** und **23–25** sind sehr ähnlich, daher sollen nur einige wichtige Aspekte erläutert werden. Wegen der η^5 -Koordination des Cp-Ringes erscheinen die Cp-Protonen als ein Dublett bei etwa 6.2 ppm mit einer $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung von etwa 3 Hz. Die Signale der Methyl- und Methylengruppe in dem annellierten Fünfring sind wegen der fixierten *exo*- und *endo*-Positionen chemisch nicht äquivalent. Daher erscheinen die Methylgruppen als zwei Singulets und die Signale für die Methylengruppe erscheinen als zwei Dubletts ($^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung ~ 12 Hz). Die Silylmethylenprotonen sind, wie bei den $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexen, magnetisch nicht äquivalent und somit diastereotop und erscheinen in allen Spektren als zwei Dubletts bzw. für die Yttrium-Komplexe als zwei Dubletts von Dubletts wegen der zusätzlichen Y–H-Kopplung ($^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 2.7$ Hz).

Die ^1H -NMR-Signale der paramagnetischen $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexe **19–22** (C_6D_6) sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Allgemein ist, wie bei den $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexen, die relative Anordnung der Signale sehr ähnlich und es gibt starke Ähnlichkeit zu den paramagnetischen $[\{\text{Cp}^{\#}\text{PN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexen, da ähnliche Gruppen bei gleichen Metallen fast identische chemische Verschiebungen zeigen. Hier wird also ebenfalls beobachtet, dass durch den Austausch zu dem $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Liganden keine nennenswerten Veränderungen in der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität des Ln^{3+} -Ions stattfinden.

Tabelle 11: ¹H-NMR-Signale (ppm) und Kopplungen (Hz) der paramagnetischen CpTMPN-Komplexe **19–22**.

	19 (Sm)	20 (Nd)	21 (Pr)	22 (Yb)
Ln- <i>HCH</i>	12.65	33.48	99.51	–239.26
	12.52	30.19	93.03	–225.45
Cp <i>H</i>	10.87	12.03	30.03	–117.29
<i>o</i> -Ph <i>H</i>	10.34	15.40	20.73	–28.92
<i>m</i> -Ph <i>H</i> (² <i>J</i> _{HH})	7.94 (7.5)	9.92	12.08 (6.8)	–7.77
<i>p</i> -Ph <i>H</i> (² <i>J</i> _{HH})	7.74 (7.4)	9.13	10.65 (6.8)	–3.77
SiMe ₃	1.70	4.30	6.08	–29.57
<i>exo-δ</i> -Ad <i>H</i> (² <i>J</i> _{HH})	–0.56	–4.93 (10.2)	–10.72 (10.5)	38.85
<i>γ</i> -Ad <i>H</i>	–0.73	–6.47	–14.21	51.24
<i>endo-δ</i> -Ad <i>H</i> (² <i>J</i> _{HH})	–1.12 (11.6)	–7.52 (11.9)	–14.90 (10.5)	49.65
<i>exo</i> -MeCMe	–1.29	–5.48	–11.93	41.74
<i>endo</i> -MeCMe	–1.58	–13.41	–21.50	65.27
<i>exo</i> -HCH(CMe ₂) ₂ (² <i>J</i> _{HH})	–2.15 (12.7)	–12.29 (8.5)	–23.81 (10.0)	81.49
<i>endo</i> -HCH(CMe ₂) ₂ (² <i>J</i> _{HH})	–4.80 (12.7)	–24.05 (10.2)	–45.27 (10.0)	148.51
<i>β</i> -Ad <i>H</i>	–7.18	–27.26	–52.96	162.74

In Abb. 16 ist das ¹H-NMR-Spektrum von Pr³⁺-Komplex **22**, welches einen breiten Bereich von +100 bis –53 ppm zeigt, dargestellt.

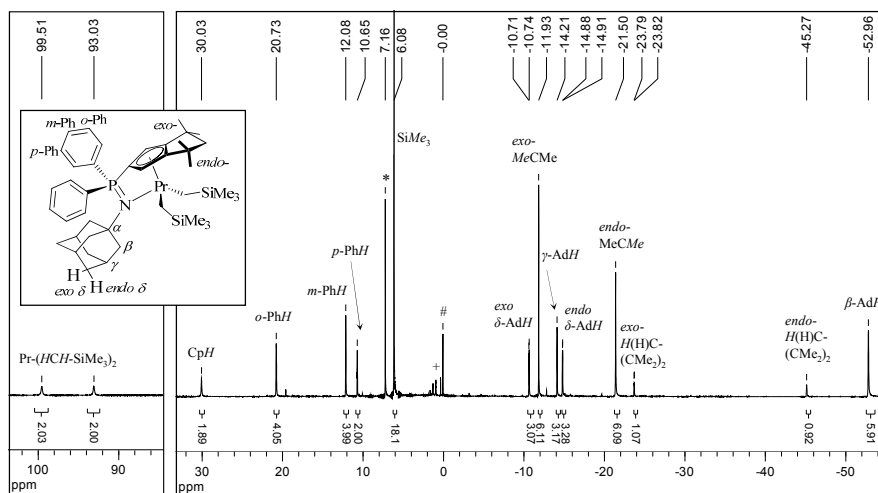


Abb. 16: Zwei Ausschnitte aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **22** in C₆D₆ (27 °C, 300.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schliff fett, * Restprotonensignal von C₆D₆.

Alle Resonanzen der Adamantylgruppe und des annellierten Fünfringes sind hochfeldverschoben, während die CH₂SiMe₃-Alkylgruppen, die Phenylsubstituenten des Phosphoratoms und die Protonen am Cp-Ring tieffeldverschoben sind.

Die Methylen- und Methylgruppen-Signale des annellierten Fünfringes können, wegen der Abhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von dem Abstand zum Metallzentrum (Kapitel 1.2.5) spezifiziert werden. Die Methylen- und Methylgruppen-Signale, die mehr hochfeldverschoben sind, sind die, welche zu dem paramagnetischen Zentrum hinzeigen (*exo*-Protonen bzw. *exo*-Gruppe). Somit sind die anderen die *endo*-Protonen bzw. *endo*-Gruppe.

Die restlichen Signale und ihre Besonderheiten, wie beispielsweise für die Silylmethylen-, Phenyl- oder die Adamantylprotonen, wurden bereits bei den Cp[#]PN-Komplexe erläutert (Kapitel 3.4.2).

Bei dem ^1H -NMR-Spektrum des Ytterbium-Komplexes **19** wird das gleiche Verhalten wie bei den $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -Ytterbium-Komplexen beobachtet. Die magnetische Achse ist im Vergleich zu den anderen paramagnetischen Komplexen **20** (Sm), **21** (Nd) und **22** (Pr) umgedreht und die Signale erscheinen in der fast spiegelverkehrten Anordnung (Tabelle 11).

Molekülstrukturen der $\text{Cp}^\text{TM} \text{PN}$ -Komplexe

Einkristalle von **16**⁵⁰ konnten durch Kristallisation einer gesättigten Hexanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Komplex **16** kristallisiert, wie **17**³⁴ und **18**,³⁹ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei in **16** ein Molekül Pentan und in **18** ein Moleküle Toluol pro Elementarzelle eingebaut sind. Komplexe **24**³⁴ und **25**³⁹ kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 17 dargestellt. In der Struktur von Komplex **25** wurde eine siliziumgebundene Methylgruppe fehlgeordnet verfeinert (62:38).

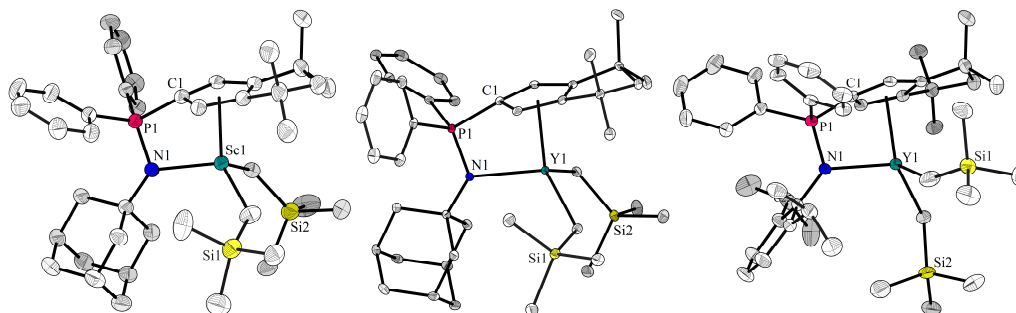


Abb. 17: Molekülstrukturen der Komplexe $[(\text{Cp}^\text{TM} \text{PPh N}^\text{Ad})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Sc} = \mathbf{16}$; $\text{Y} = \mathbf{18}$) und $[(\text{Cp}^\text{TM} \text{PPh N}^\text{Dip})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ **25**. Die Wasserstoffatome sowie die Lösungsmittelmoleküle und die fehlgeordnete Methylgruppe mit geringerer Besetzung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 und 13 präsentiert. Neben den im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten Komplex **16**⁵⁰ sind zum besseren Vergleich zudem die bereits bekannten Komplexe **17**,³⁴ **23**,³⁴ **25**,³⁹ und **18**³⁹ und die freien Liganden $\{\text{Cp}^\text{TM} \text{PPh N}^\text{Ad}\}\text{H}^{67a}$ und $\{\text{Cp}^\text{TM} \text{PPh N}^\text{Dip}\}\text{H}^{34}$ aufgelistet.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Komplexe **16–18**, **23** und **25**.

	16 (Sc)	17 (Lu)	18 (Y)	$\{\text{Cp}^\text{TM} \text{PPh N}^\text{Ad}\}\text{H}$	23 (Lu)	25 (Y)	$\{\text{Cp}^\text{TM} \text{PPh N}^\text{Dip}\}\text{H}$
Ln–N	2.210(2)	2.288(2)	2.339(2)	-	2.293(3)	2.342(3)	-
Ln–Cp _{zentr}	2.288	2.371	2.419	-	2.409	2.455	-
Ln–C _{CH₂SiMe₃}	2.236(2)	2.348(3)	2.407(2)	-	2.347(4)	2.40(2)	-
Ln–C _{CH₂SiMe₃}	2.215(2)	2.349(2)	2.409(2)	-	2.317(4)	2.400(3)	-
P–N	1.603(2)	1.596(2)	1.605(2)	1.653(2) Å	1.623(3)	1.610(3)	1.556(2) Å
P–C1	1.775(2)	1.775(2)	1.776(2)	1.703(2) Å	1.767(4)	1.758(3)	1.788(2) Å

Im festen Zustand nehmen die Komplexe **16–18**, **13** und **25** mononukleare Strukturen an, die den $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -Komplexen stark ähneln. Die Metallatome sind durch den η^5 -gebundenen Cp-Ring, das Stickstoffatom des $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -Liganden und durch zwei σ -gebundene Alkylgruppen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Diese *pseudo*-tetraedrische Umgebung um das Metallzentrum kann durch den Vergleich der $\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}\text{--Ln--N1}$ -, $\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}\text{--Ln--N1}$ -, $\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}\text{--Ln--C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}$ -Bindungswinkel, welche alle sehr nahe 109° sind, gezeigt werden.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **16–18**, **23** und **25**.

	16 (Sc)	17 (Lu)	18 (Y)	23 (Lu)	25 (Y)
Cp _{zentr} –Ln–N	97.5	93.9	92.4	92.2	90.2
C _{CH2SiMe3} –Ln–N	115.7(1)	103.4(1)	103.4(1)	101.7(2)	100.2(6)
C _{CH2SiMe3} –Ln–N	102.6(1)	112.8(1)	115.2(1)	115.4(1)	117.3(1)
C _{CH2SiMe3} –Ln–C _{CH2SiMe3}	104.1(1)	107.7(1)	108.6(1)	100.5(1)	100.5(6)
C1–P1–N1	101.0(1)	102.4(1)	102.6(1)	100.7(2)	101.3(1)
C _{Cp} –P–N–C _{Ad/Dip}	172.2(2)	174.5(2)	173.3(2)	155.5(3)	156.0(3)
C _{Cp} –P–N–Ln	9.5(1)	3.7(1)	3.6(1)	18.1(2)	17.8(2)

Die P–C1-Bindungslängen in **16–18** (1.775(2), 1.775(2) und 1.776(2) Å) sind größer als im freien Liganden (1.703(2) Å), während die P–N-Bindungen merklich kleiner sind (1.603(2), 1.596(2) und 1.605(2) Å *versus* 1.653(2) Å für {CpTMPPhN^{Ad}}H). Für **23** und **25** sind jedoch die P–C1-Bindungen (1.767(4) und 1.758(4) Å) kleiner (1.788(2) Å) und die P–N-Bindungen (1.626(4) und 1.609(3) Å) länger (1.556(2) Å). Der Grund für dieses divergente Verhalten ist in der im Vergleich zum N-Adamantylrest elektronenziehenden Natur des N-Arylrestes zu suchen, was sich auch in den beiden unterschiedlichen tautomeren Formen der freien Liganden widerspiegelt.

Die Ln–N-Bindungslängen sind kurz und erreichen die Länge von Amidbindungen. Verglichen mit den Cp[#]PN-Komplexen ergibt sich aus der unterschiedlichen Basizität des Liganden durch die Substituenten die Reihenfolge: Ln–N(Cp[#]PMeN^{Ad}) < Ln–N(CpTMPPhN^{Ad}) < Ln–N(Cp[#]PPhN^{Ad}) ≈ Ln–N(CpTMPPhN^{Dip}). Der Einfluss des Donorvermögens des Liganden, in diesem Fall insbesondere über das Cp-System, kann ebenfalls beim Vergleich der Ln–Cp_{zentr}-Bindungen beobachtet werden. Dabei wird für den Abstand tendenziell die Reihenfolge Ln–Cp_{zentr}(Cp[#]PMeN^{Ad}) < Ln–Cp_{zentr}(Cp[#]PPhN^{Ad}) < Ln–Cp_{zentr}(CpTMPPhN^{Ad}) < Ln–Cp_{zentr}(CpTMPPhN^{Dip}) beobachtet.

Die Metallatome sitzen nicht zentral unter dem Cp-Ring, sondern sind etwas zum Phosphazenenarm hin verschoben. Verglichen mit den Cp[#]PN-Komplexen sind diese jedoch mehr aus dem Zentrum des Cp-Ringes verschoben. Dies ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen, die aus dem hohen sterischen Anspruch des CpTM-Ringes resultieren.

Durch den sterischen Anspruch der Phenyl-Gruppen und der Dip-Gruppe wird eine antiperiplanare Anordnung der C_{Cp}–P- und der N–C_{Dip}-Bindung bei den CpTMPPhN^{Dip}-Komplexen inhibiert. Der Torsionswinkel C_{Cp}–P–N–C_{Dip} beträgt ca. 156°, bei den CpTMPPhN^{Ad}- und Cp[#]PN-Komplexen jedoch 166.3–177.4°.

Wie bereits erwähnt kann der Torsionswinkel C_{Cp}–P–N–Ln als Maßstab für die Spannung im Chelating, die durch die Ligandengeometrie verursacht wird, angesehen werden. Dieser ist bei den CpTMPPhN^{Ad}-Komplexen (3.6–9.5°) etwas größer als bei den Cp[#]PMeN^{Ad}-Komplexen (1.1–8.2°) und etwas kleiner als bei den Cp[#]PPhN^{Ad}-Komplexen (9.7°–12.9°). Bei den CpTMPPhN^{Dip}-Komplexen ist der Torsionswinkel C_{Cp}–P–N–Ln mit um die 18° extrem hoch.

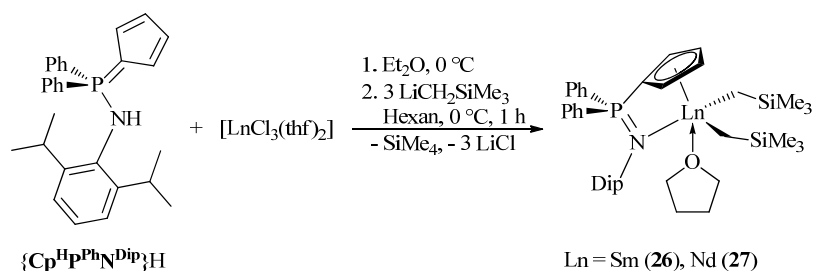
Auf die Diskussion weiterer Bindungslängen und -winkel wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Diskussion der Molekülstrukturen der Cp[#]PN-Komplexe verwiesen.

3.4.4 Darstellung und Charakterisierung der $\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}$ -Komplexe

Die Scandium-, Lutetium- und Yttrium-Komplexe mit dem Liganden $\{\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{H}$ wurden, wie in der Einleitung erwähnt (Kapitel 3.2.2 und 3.2.3), durch PETROV im Rahmen seiner Dissertation dargestellt und charakterisiert. Der analoge Neodym-Komplex wurde jedoch nur kristallographisch charakterisiert. Besonders an diesen Komplexen ist, dass die Lutetium-, Yttrium- und Neodym-Komplexe mit einem koordinierenden THF-Molekül, welches aus den Ausgangsverbindungen stammt, isoliert wurden. Dies steht im Gegensatz zu den $\text{Cp}^{\text{#}}\text{PN}$ - und $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexen, die sogar SEM mit sehr großen Ionenradien beinhalten, wie z. B. Cer, und dennoch keine koordinierenden Ethermoleküle tragen. Grund hierfür ist der geringe sterische Anspruch dieses Liganden durch den unsubstituierten Cp-Ring. Einzig der Scandium-Komplex, welcher das kleinste SEM trägt, wurde ohne koordinierendes THF isoliert.³⁴

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Samarium- und Neodym- $\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}$ -Komplexe dargestellt. Die Synthese erfolgte analog der $\text{Cp}^{\text{#}}\text{PN}$ - und $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexe (Schema 10). Eine Verwendung der THF-Addukte der SEM-Chloride ist bei der Darstellung dieser Komplexe notwendig. Versuche einen Samarium-Komplex aus der DME-Ausgangsverbindung $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$ darzustellen waren sowohl in Hexan/ Et_2O als auch in Hexan/THF erfolglos.

Die $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ -Komplexe **26** und **27** wurden als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline Feststoffe erhalten. Der Samarium-Komplex **26** ist orange, der Neodym-Komplex **27** grün. Die Verbindungen sind schwerlöslich in Hexan und Pentan, aber löslich in Benzol, THF und Toluol.



Schema 10: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (**26** und **27**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für **26** ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 18.1$ ppm, für **27** bei $\delta_{\text{P}} = -62.8$ ppm beobachtet. Verglichen mit den analogen $\text{Cp}^{\text{#}}\text{PN}$ - und $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PN}$ -Komplexen (Tabelle 10) sind die Signale der $\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}$ -Komplexe für Samarium hoch- ($\delta_{\text{P}} = 24.4\text{--}25.5$ ppm) für Neodym tieffeldverschoben ($\delta_{\text{P}} = -88.3$ bis -95.3 ppm). Die ^1H -NMR-Spektren zeigen zum Teil scharfe und zum Teil breite Signale. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur in Lösung nicht starr ist. Die Zuordnung der Signale war wegen der breiten Signale nur bedingt durch 2D-NMR-Experimente möglich. So wurden die SiMe_3 -Gruppen sowie die aromatischen Phenyl- und Dip-Protonen zugeordnet, die anderen Signale konnten jedoch nicht genau belegt werden.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C wurden orange Einkristalle des Samariumkomplexes **26** erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abb. 18 dargestellt.

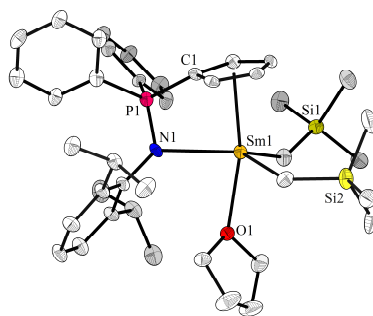


Abb. 18: Molekülstruktur von Samarium- $\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}$ -Komplex **26**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Komplex **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 14 und 15 präsentiert. Neben dem im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten Komplex **26** sind zum besseren Vergleich zudem die bereits bekannten $\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}$ -Komplexe^{34,36} und der freie Ligand $\{\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}\}\text{H}$ ^{34,76} aufgelistet.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der $[\{\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}\}\text{Ln}-(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ -Komplexe und des $\{\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}\}\text{H}$ -Liganden.

	Y	26 (Sm)	27 (Nd)	$\{\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}\}\text{H}$
Ln–N	2.469(3)	2.533(6)	2.572(2)	-
Ln–C _{pzentr}	2.460	2.516	2.551	-
Ln–C _{CH₂SiMe₃}	2.421(4)	2.477(7)	2.498(2)	-
Ln–C _{CH₂SiMe₃}	2.419(4)	2.482(7)	2.504(3)	-
P–N	1.611(3)	1.590(5)	1.608(2)	1.649(1)
P–C1	1.757(4)	1.758(8)	1.767(3)	1.718(1)
Ln–O	2.448(3)	2.491(4)	2.543(2)	-

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) der $[\{\text{Cp}^{\text{HPPhNDip}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ -Komplexe.

	(Y)	26 (Sm)	27 (Nd)
C1–Ln–N	61.0(1)	59.5(2)	117.2(1)
C _{pzentr} –Ln–N	87.2	85.2	85.0
C _{CH₂SiMe₃} –Ln–N	116.5(1)	117.0(2)	117.2(1)
C _{CH₂SiMe₃} –Ln–N	126.6(1)	127.6(2)	127.4(1)
C _{CH₂SiMe₃} –Ln–C _{CH₂SiMe₃}	109.7(1)	110.6(3)	110.2(1)
N–Ln–O	79.8(1)	81.7(2)	81.1(1)
C _p –P–N–Ln	20.1(1)	20.0(3)	20.1(1)

Die Verbindungen zeigen eine chelatartige Koordination des CpPN -Liganden mit einer η^5 -Koordination des Cp-Ringes. Das Koordinationspolyeder um das Metallzentrum lässt sich als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben. Durch die kurze *ansa*-Funktion, die bei chelatartiger Koordination in diesen Komplexen zu Bisswinkeln $\text{C}_{\text{pzentr}}\text{--Ln--N}$ von 85.0–87.2° führt, sind die beiden miteinander verlinkten Donorfunktionen des CpPN -Liganden dazu prädestiniert eine äquatoriale (die Phosphazenen-Einheit) und eine axiale (Cp-Ring) Position in der trigonal bipyramidalen Anordnung zu besetzen. Der Sauerstoff des THF's besetzt die zweite axiale Position (N--Ln--O : 81.1–81.7°).

In allen Strukturen sind die P–C1-Bindungslängen (1.757(4)–1.767(3) Å) länger als in dem Liganden (1.718(1) Å) und die P–N-Bindungslängen (1.590(5)–1.611(3) Å) kleiner als in dem Liganden (1.649(1) Å).

Trotz des großen Unterschieds im Ionenradius der Zentralmetalle sind die Molekülstrukturen von Y, Sm (**26**) und Nd (**27**) sehr ähnlich. Das wichtigste Strukturmerkmal ist die lange Ln–N-Bindungslänge (Y: 2.469(3); **26**: 2.533(6); **27**: 2.572(2) Å) verglichen mit den analogen Cp[#]PN- und CpTMPN-Komplexen (z. B. Cp[#]P^{Me}N^{Ad}: **13** (Y): 2.316(4), **15** (Sm): 2.367(3), **16** (Nd): 2.389(3) Å). Dies verdeutlicht die niedrige Basizität des Liganden im Vergleich zu Cp[#]PN- und CpTMPN-Liganden.

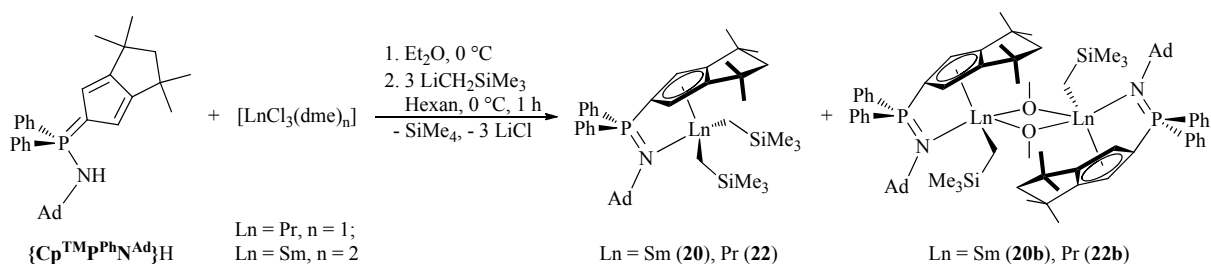
Zudem sind die Ln–Cp_{zentr}-Bindungen wegen des geringeren Donorvermögens des Liganden ebenfalls länger als bei den Cp[#]PN- und CpTMPN-Komplexen.

Der geringe sterische Anspruch und die niedrigere Basizität des Liganden erklären die zusätzliche Koordination eines THF-Moleküls. Gleichzeitig weisen die sehr kleinen Cp_{zentr}–Ln–N-Bisswinkel (87.2(1), 85.2(1) und 85.0(1)°) und die Torsionswinkel C_{Cp}–P–N–Ln (ca. 20°), welche größer als bei den Cp[#]PN- und CpTMPN-Komplexen sind, auf die Spannung im Chelatring, die durch die Ligandengeometrie und das koordinierende THF-Molekül verursacht wird hin.

3.4.5 Dimethoxyethan-Spaltung

Obwohl es mehrere Berichte über Methoxy-verbrückte SEM-Komplexe⁷⁷ in der Literatur gibt sind diese meist aus der Addition von Alkalimetallmethoxiden⁷⁸ oder Methanol⁷⁹ zu den Reaktionsmischungen entstanden. Es gibt einige Beispiele für die Aktivierung einer C–O-Bindung, welche in methoxyverbrückten Komplexen resultieren. Dies wurde z. B. bei siliziumstabilisierten, methoxy-funktionalisierten Liganden⁸⁰ oder bei der Aktivierung eines Amin-Liganden während einer Redox-Transmetallierung beobachtet.⁸¹ SEM-Methoxy-Komplexe, welche aus einer Aktivierung der C–O-Bindung des Lösungsmittel DME resultieren sind jedoch rar und kommen meist nur unter harschen Bedingungen, wie in reduzierenden Umgebungen, vor. So kann z. B. die Verwendung von KC₈ in DME, um SEM-Komplexe zu reduzieren, in der Bildung eines methoxyenthaltenden Produkts resultieren.⁸² Die Reaktion von NdCp^R₃ mit metallischem Li oder K in DME resultierte in der Bildung von [Nd{Cp^R}₂(μ²-OMe)]₂, wobei postuliert wurde, dass die Reaktion über ein Nd(II)-Intermediat verläuft.⁸³ Die Photolyse von YbI₂ in DME lieferte [YbI₂(dme)(μ²-OMe)]₂.⁸⁴ DME Spaltung wurde ebenfalls während der Bildung von [{Me₂C(3-*i*BuC₅H₃)₂}Yb(μ²-OMe)]₂ durch Metathese zwischen YbI₂ und Li₂{Me₂C(3-*i*BuC₅H₃)₂} bei mäßigen Temperaturen beobachtet.⁸⁵

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Diethylether- (**20b**) und Pentanlösung (**22b**) bei –30 °C wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Molekülstrukturen der dimeren Verbindungen **20b** und **22b** enthalten im Gegensatz zu den NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen [{CpTMP^{Ph}N^{Ad}}Ln(CH₂SiMe₃)₂] (Ln = Sm: **20** und Pr: **22**) einen verbrückenden Methoxy-Liganden (Schema 11).



Schema 11: Bildung von [{CpTMP^{Ph}N^{Ad}}Ln(CH₂SiMe₃)(μ²-OMe)]₂ (**20b** und **22b**).

Obwohl im NMR kein DME-Spaltungsprodukt beobachtet werden kann wurden die Dimere kristallisiert, da diese eine erheblich größere Kristallisationstendenz im Vergleich zu den Alkylen besitzen. Verbindungen **20b** und **22b** wurden vermutlich durch die LEWIS-Säure-katalysierte Spaltung des im Edukt $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$ bzw. $[\text{PrCl}_3(\text{dme})]$ enthaltenen Dimethoxyethans gebildet. Aktiviert durch die LEWIS-sauren Metallzentren greifen die Alkyliganden nukleophil den Methylen-Kohlenstoff des Dimethoxyethans an, wobei eine C–O-Bindungsspaltung stattfindet.

Die in diesem Fall aufgetretene LEWIS-Säure-katalysierte Spaltung von CH-aziden Ethern wurde vereinzelt in der Chemie der SEM beobachtet.^{34,77,86} In der Reaktion zwischen einem Amido-Cp-Yttrium-Hydrido-Komplex und DME griff jedoch, im Gegensatz zu diesem Fall, der Hydrido-Ligand nukleophil den Methylkohlenstoff des Dimethoxyethans an, wobei $[\text{Y}(\text{L})]_2(\mu^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe-}\kappa\text{O})$ isoliert wurde.⁸⁷

Die Spaltung des Lösungsmittels kann bereits während der Reaktion, z. B. wenn noch $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ zugegen ist, oder erst nach der Reaktion, stattfinden. Es scheint jedoch weniger wahrscheinlich zu sein, dass die *Bis*(Alkyl)-Komplexe selbst DME spalten, da die CpPN-Komplexe koordinativ abgesättigt sind und da Versuche diese Reaktion zu reproduzieren und gezielt solche methoxyverbrückte Verbindungen darzustellen im Rahmen dieser Arbeit erfolglos blieben.⁵⁰ Als erstes wurde die Reaktion aus den Alkylkomplexen mit DME untersucht. Es wurden verschiedene Experimente durchgeführt in denen z. B. die *Bis*(Alkyl)-CpPN-Komplexe in reinem DME oder in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol/DME (10:1) gerührt wurden. Ein anderes Experiment beinhaltete die Zugabe von ein Äquivalent DME verdünnt in Toluol in eine Lösung des Alkylkomplexes. Weiterhin wurden für die Reproduzierung und gezielte Darstellung dieser Komplexe weitere Experimente durchgeführt, wie die Reaktion zum Alkyl-Komplex mit 4 Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ oder das Rühren der Reaktionslösung nach der Zugabe von drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ über Nacht bei Raumtemperatur. Zudem blieb auch der Versuch einer selektiven Umsetzung dieser Verbindungen in großer Verdünnung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent Methanol erfolglos.

Verbindungen **20b** und **22b** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei die Moleküle ein Inversionszentrum aufweisen. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 19 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen sowie zum besseren Vergleich des Samarium-Cp[#]PMcN^{Ad}-Komplexes **5** sind in Tabelle 16 aufgeführt.

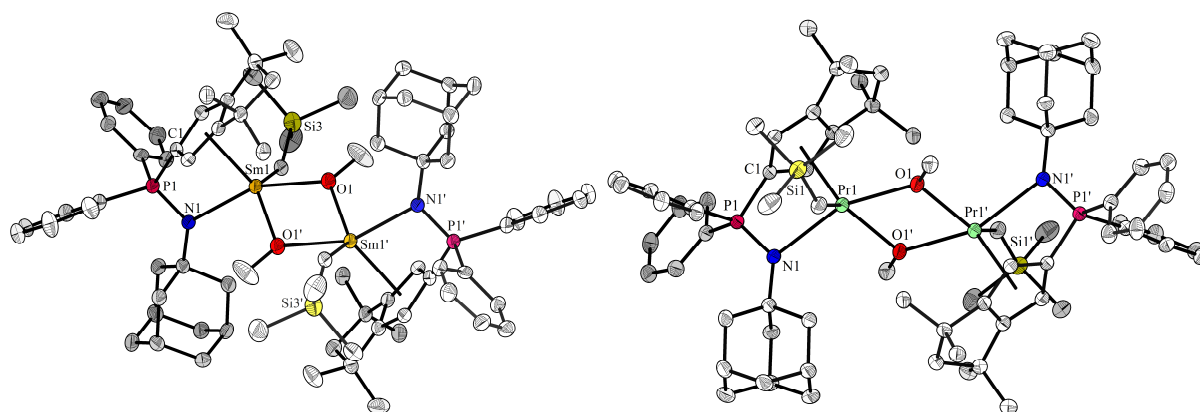


Abb. 19: Molekülstrukturen von **20b** und **22b**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **5**, **20b** und **22b**.

	5 (Sm)	20b (Sm)	22b (Pr)		20b (Sm)	22b (Pr)
Ln–N	2.367(3)	2.569(4)	2.605(4)	C1–Ln–N	59.4(1)	58.7(1)
Ln–C1	2.642(3)	2.694(6)	2.734(5)	Cp _{zentr} –Ln–N	85.8	84.2
Ln–Cp _{zentr}	2.450	2.555	2.593	C _{CH2SiMe3} –Ln–N	89.2(2)	90.7(2)
Ln–O	-	2.343(3)	2.392(3)	N–Ln–O	95.8(1)	96.8(1)
Ln–O	-	2.369(4)	2.416(3)	N–Ln–O	156.7(1)	158.9(1)
Ln–C _{CH2SiMe3}	2.471(4) ^a	2.449(7)	2.531(5)	C _{CH2SiMe3} –Ln–O	88.3(2)	87.7(1)
P–N	1.593(3)	1.589(5)	1.595(4)	O–Ln–O	67.4(1)	67.6(1)
P–C1	1.774(3)	1.756(4)	1.768(5)	Ln–O–Ln	112.6(1)	112.4(1)

^a Mittelwert der beiden Bindungen.

Die Verbindungen zeigen, wie bei den CpTMPN-Komplexen, eine chelatartige Koordination des CpPN-Liganden mit einer η^5 -Koordination des Cp-Ringes. Jedes Metallzentrum ist an eine Alkylgruppe gebunden und über zwei μ -verbrückte Methoxygruppen mit einem zweiten Metallzentrum dimerisiert. Die Verbindungen weisen einen kleinen Bisswinkel Cp_{zentr}–Ln–N von 85.8(1)° und 84.2(1)° auf. Die Sauerstoff- und Metallatome bilden ein annähernd planares Parallelogram (O–Ln–O–Ln); die maximale Abweichung von einer idealen Ebene beträgt 0.004 Å bzw. 0.003 Å. Der O–Ln–O-Winkel ist mit 67.4(1)° bzw. 67.6(1)° sehr klein. Der Ln–O–Ln-Winkel ist 112.6(1)° bzw. 112.4(1)°.

Die Ln–O-Bindungslängen sind nahezu gleich (Sm–O: 2.343(3) Å und 2.369(4) Å; Pr–O: 2.392(3) Å und 2.416(3) Å). Sie liegen zwischen einer kovalenten, nicht verbrückten Ln–O-Bindung und einer koordinativen Bindung. Zum Vergleich: in [(C₅Me₅)₂Sm{O(CH₂)₄C₅Me₄}(thf)] sind die Sm–O-Bindungen Sm–O_(OR): 2.08(1) Å und Sm–O_(thf): 2.49(1) Å lang.⁸⁸ Zudem sind die Ln–O-Bindungslängen sehr ähnlich zu anderen methoxyverbrückten Spezies wie in [(L)(L')Sm(μ -OMe)]₂ mit Sm–O: 2.349(2), 2.353(2) Å.^{82a}

Die Ln–N-Bindung (2.569(4) Å bzw. 2.605(4) Å) und die Ln–Cp_{zentr}-Bindung (2.555 Å bzw. 2.593 Å) sind länger als bei analogen Cp[#]PN-Komplexen (vergleiche Sm–Cp[#]PMeN^{Ad}-Komplex **5** mit Ln–N: 2.367(3) Å bzw. Ln–Cp_{zentr}: 2.450 Å). Dies wird zum einen durch den sterische Anspruch auf die Metallzentren und zum anderen durch die starke Bindung zum Sauerstoff, die zu einer Schwächung der Bindung zum Liganden führt, hervorgerufen.

3.4.6 Untersuchungen der Seltenerdmetall-CpPN-Addukte

In der Synthese der CpPN-Komplexe mit Hilfe der *in situ*-Methode wird, wie in der Einleitung erläutert (Kapitel 3.2.3), ein SEM-CpPN-Addukt als Zwischenprodukt postuliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, diese Addukte zu isolieren und somit nachzuweisen.

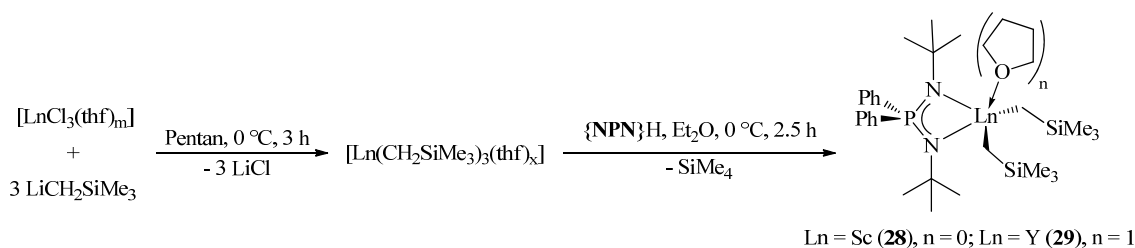
Die Adduktbildung wurde untersucht, indem der {Cp[#]PMeN^{Ad}}H-Ligand zusammen mit den SEM-Halogeniden [YCl₃(thf)₃] oder [NdCl₃(dme)] in Toluol oder THF gerührt wurde. Die Reaktionsprodukte wurden durch ³¹P-NMR-Proben und nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum durch ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnten dabei keine Addukte isoliert werden, dennoch ist eine Koordination bei beiden SEM-Salzen an dem Cp[#]-Ring oder dem Stickstoffatom des Liganden in den NMR-Spektren zu erkennen. So zeigt sich am Beispiel des paramagnetischen Neodym-Addukts im ³¹P-NMR-Spektrum ein stark hochfeldverschobenes Ligandsignal zu $\delta_P = -17.5$ ppm und im ¹H-NMR-Spektrum ein sehr breiter Signalsatz. Dies lässt darauf schließen, dass sich der Ligand nah am Metallzentrum befindet, da dessen NMR-aktive Kerne vom paramagnetischen Metallatom beeinflusst werden. Der breite Signalsatz deutet daraufhin, dass auf der NMR-Zeitskala ein schnelles Gleichgewicht

zwischen dem freien Liganden und dem Neodym-Addukt stattfindet. Bei dem Yttriumkomplex sind im ^{31}P -NMR-Spektrum mehrere Signale zu beobachten und im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich sehr breite Signale, welche ebenfalls auf ein dynamisches Gleichgewicht schließen lassen. Ähnliche Beobachtungen wurden von HILLESHEIM bei den SEM-(C₅H₄)PPh₃-Addukten gemacht³² (Kapitel 3.2.3).

Anhand der NMR-spektroskopischen Messergebnisse ist somit eine Koordination des CpPN-Liganden an dem jeweiligen SEM, welcher zur Ausbildung mehrerer SEM-Addukt-Spezies führt, erkennbar. Wegen der Koordination und dem schnellen Austausch konnten diese jedoch nicht isoliert werden.

3.4.7 Darstellung und Charakterisierung der NPN-Dialkylkomplexe

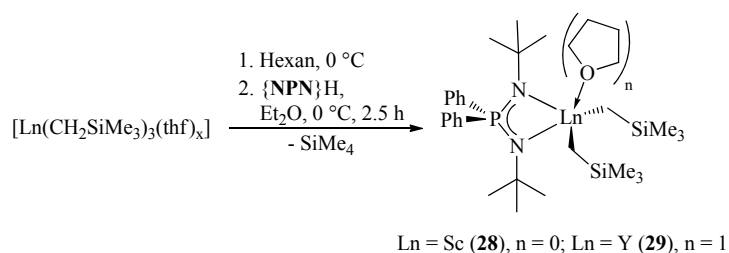
Für die Darstellung der $[\{\text{NPN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ -Komplexe wurde zuerst die Route über *in situ* hergestellte *Tris*-Alkyle untersucht. Anfangs wurden die Synthesen in reinem Pentan durchgeführt. Ausgehend von $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_m]$ und 3 LiCH₂SiMe₃ wurde $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_x]$ *in situ* gebildet und nach einer Stunde der $\{\text{NPN}\}\text{H}$ -Ligand suspendiert in Pentan in die Reaktionslösung eingetropft. In reinem Pentan ist die quantitative Überführung des Liganden in die Reaktion jedoch wegen dessen geringer Löslichkeit in dem Lösungsmittel schwierig. Die nicht stöchiometrische Reaktion führte somit zu Nebenprodukten. Folglich wurde der Ligand in Diethylether gelöst und die Reaktionszeit für die Darstellung der Alkylpräkursoren (vgl. Kapitel 3.4.1) in Pentan von 1 Stunde auf ca. 3 Stunden erhöht (Schema 12).



Schema 12: Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-NPN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ (**28** und **29**).

Mit der optimierten Syntheseroute gelang die Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ **28** und $[\{\eta^1:\eta^1\text{-NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **29**. Jedoch war bei beiden wegen der geringen thermischen Stabilität der Alkylvorläufer eine geringe Menge Nebenprodukt zu beobachten. Zudem wird neben **29** etwas $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ als Nebenprodukt in den NMR-Spektren beobachtet. Zwar ist dieser Komplex schlechter in Pentan und Hexan löslich als $[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **29**, dennoch gelang eine Isolierung des reinen Produkts nicht. Bei **28** war ein analoges Nebenprodukt nicht zu beobachten, da, wie später erläutert wird, die Darstellung von $[\{\text{NPN}\}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ wegen des kleinen Ionenradius von Scandium nicht möglich ist.

Eine hoch selektive Synthese für die Darstellung von sehr reinen Produkten mit hoher Ausbeute gelang über die Alkaneliminierungsroute aus den isolierten $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_x]$ -Verbindungen (Schema 13). $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_x]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, x = 0; \text{Y}, x = 1$) wurde in Hexan langsam mit einer Lösung von $\{\text{NPN}\}\text{H}$ in Et₂O umgesetzt.

Schema 13: Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-NPN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ (**28** und **29**).

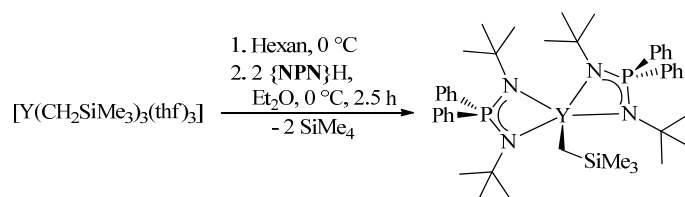
Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) werden scharfe Signale bei $\delta_{\text{P}} = 12.2$ (**28**) und 18.1 (**29**) ppm beobachtet.

Die ^1H -NMR-Spektren (300.1 MHz, C_6D_6) der NPN-Komplexe lassen sich durch die symmetrische Struktur des Liganden und den daraus resultierenden wenigen Signalen gut auswerten. Die Signale der Trimethylsilyl- und *tert*-Butylgruppen sind bei $\delta_{\text{H}} \sim 0.45$ und 1.11 ppm zu finden. Die Methylengruppen liegen bei $\delta_{\text{H}} = 0.25$ (**28**) und -0.26 (**29**) ppm, wobei für den Yttrium-Komplex ein Dublett wegen der Y–H-Kopplung beobachtet wird ($^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum des Scandium-Komplexes **28** wird kein THF-Molekül beobachtet. Dagegen werden für den Yttriumkomplex Signale bei $\delta_{\text{H}} = 1.34$ bzw. 3.88 ppm mit einer Intensität von insgesamt 8 Protonen beobachtet, die einem koordinierenden THF-Molekül zugeordnet werden können. Aufgrund des kleineren Ionenradius von Scandium im Vergleich zu Yttrium ist die Koordinationssphäre um das Scandium gesättigt, sodass kein THF koordiniert wird. Wie bei den $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad-}}$ - und Cp^{TMPN} -Komplexen werden für die Phenylgruppen am Phosphor zwei Multipletts im aromatischen Bereich beobachtet.

Die Zuordnung der Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums erfolgte durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Im ^{13}C -NMR-Spektrum befinden sich die Signale der Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butylgruppen bei $\delta_{\text{C}} = 4.0$ bzw. 5.1 ppm und $\delta_{\text{C}} = 34.3$ ($^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz) bzw. 34.9 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz). Bei $\delta_{\text{C}} = 38.7$ ppm wird ein breites Signal mit sehr geringer Intensität beobachtet, ähnlich wie bei den Sc-CpPN-Komplexen, das zu den direkt am Scandium gebundenen Kohlenstoffatomen gehört. Das Signal der CH_2SiMe_3 -Gruppe am Yttrium lässt sich als Dublett bei $\delta_{\text{C}} = 32.4$ ppm ($^1J_{\text{CY}} = 38.7$ Hz) zuordnen. Die Signale für die Phenylgruppen werden als Dubletts mit unterschiedlichen Phosphor-Kohlenstoff Kopplungskonstanten im Bereich von ca. 130–140 ppm beobachtet.

3.4.8 Darstellung und Charakterisierung der NPN-*mono*(Alkyl)-Komplexe

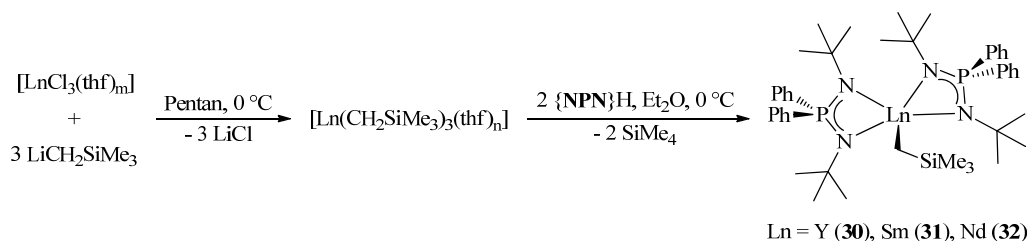
Für die Synthese der $[\{\text{NPN}\}_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ -Komplexe wurden mehrere Syntheserouten untersucht. Die Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **30** aus dem *in situ* dargestellten *Tris*-Alkyl (Schema 15) verlief gut mit einer Ausbeute von 85%. Sehr hohe Reinheit wurde, ähnlich zu der Synthese von $[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **29**, aus dem isolierten *Tris*-Alkyl erzielt. Dabei wurden zwei Äquivalente $\{\text{NPN}\}\text{H}$ in Et_2O zu einer Lösung von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ in Hexan gegeben (Schema 14). Die Reaktion verlief hoch selektiv und in einer sehr guten Ausbeute von 91%. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Hexan bei -30 °C.

Schema 14: Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**30**).

In einer analogen Reaktion wurde versucht den entsprechenden Scandium-Komplex $[\{\text{NPN}\}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ darzustellen. Es konnte jedoch nur der $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplex **28** isoliert werden. Der Grund hierfür liegt in dem kleinen Ionenradius von Scandium, wodurch das Metallzentrum nicht zwei sterisch anspruchsvolle NPN-Liganden und einen weiteren sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen tragen kann.

Da die Isolierung der Samarium- und Neodym-*tris*-Alkyl-Verbindungen wegen ihrer geringen thermischen Stabilität schwierig ist, wurde zuerst versucht die Komplexe in einer Eintopfsynthese analog den CpPN-Alkylkomplexen darzustellen. Die Reaktionen liefen mit einer mäßigen bis schlechten Selektivität ab. Bei allen Versuchen wurde eine Verunreinigung beobachtet, welche im ^1H -NMR-Spektrum diamagnetische Signale des Liganden und eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von ca. 12.1 ppm aufweist. Nach längerer Untersuchung konnte diese dem lithiierten Liganden zugeordnet werden. Um eine Erklärung der schlechten Selektivität im Vergleich zu der Synthese der CpPN-Komplexe zu erhalten, wurde die Koordination des Liganden an das SEM-Halogenid vor der Zugabe von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ untersucht. Analog zu Kapitel 3.4.6 wurden $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ oder $[\text{NdCl}_3(\text{dme})]$ mit dem $\{\text{NPN}\}\text{H}$ -Liganden in Toluol und THF gerührt. Auch nach mehreren Stunden war kein neues Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten. Da, wie aus diesen Ergebnissen geschlossen werden kann, keine Präkoordination des Liganden am Metallhalogenid stattfindet, kann diese Reaktion nicht in einer so hohen Selektivität wie bei den CpPN-Komplexen ablaufen.

Als nächstes wurde versucht, die *Tris*(Alkyl)-Verbindungen *in situ* herzustellen und anschließend direkt weiter mit dem $\{\text{NPN}\}\text{H}$ -Liganden in einer Alkaneliminierung umzusetzen (Schema 15). Wegen der thermischen Labilität wurden die *Tris*-Alkyle nur eine Stunde bei 0 °C gerührt. Über diesen Reaktionsweg konnten die $[\{\text{NPN}\}_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ -Komplexe des Samariums (**31**) und des Neodyms (**32**) dargestellt werden. Bei den isolierten Verbindungen wurde ebenfalls eine kleine Menge des lithiierten Liganden in den NMR-Spektren beobachtet. Eine Abtrennung von den Komplexen gelang jedoch nicht.

Schema 15: Darstellung von $[\{\text{NPN}\}_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (**30–32**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) werden scharfe Signale bei $\delta_{\text{P}} = 19.5$ (**30**), 72.4 (**31**) und -133.8 ppm (**32**) beobachtet.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **30** sind sehr ähnlich zu denen von $[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **29**. Im Vergleich zu Komplex **29** wird jedoch, wegen der durch die zwei

sterisch anspruchsvollen, relativ starren NPN-Liganden gesättigten Koordinationssphäre, kein Signal für ein THF-Molekül beobachtet.

Die ^1H -NMR-Spektren (300.1 MHz, C_6D_6) der paramagnetischen Komplexe **31** und **32** zeigen scharfe Signale und können leicht zugeordnet werden. Die *tert*-Butylgruppen weisen ein hochfeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{H}} = -2.68$ (**31**) bzw. -7.19 (**32**) ppm auf. Für die Trimethylsilylgruppe wird bei Samarium ein leicht tieffeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{H}} = 1.53$ ppm, bei dem Neodymkomplex ein hochfeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{H}} = -4.34$ ppm beobachtet. Die Phenylgruppen sind je nach Abstand zum paramagnetischen Zentrum mehr oder weniger tieffeldverschoben. Für den Samariumkomplex konnte zudem bei $\delta_{\text{H}} = 15.98$ ppm ein Signal für die Sm-CH_2 -Gruppe zugeordnet werden. Für den Neodymkomplex konnte dieses Signal nicht eindeutig zugeordnet werden.

Molekülstrukturen der NPN-*mono*(Alkyl)-Komplexe

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Yttrium-, Samarium- und Neodymkomplexe **30**, **31** und **32** erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 20 dargestellt. Die NPN-Alkyl-Komplexe **30–32** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen sind in Tabelle 17 präsentiert.

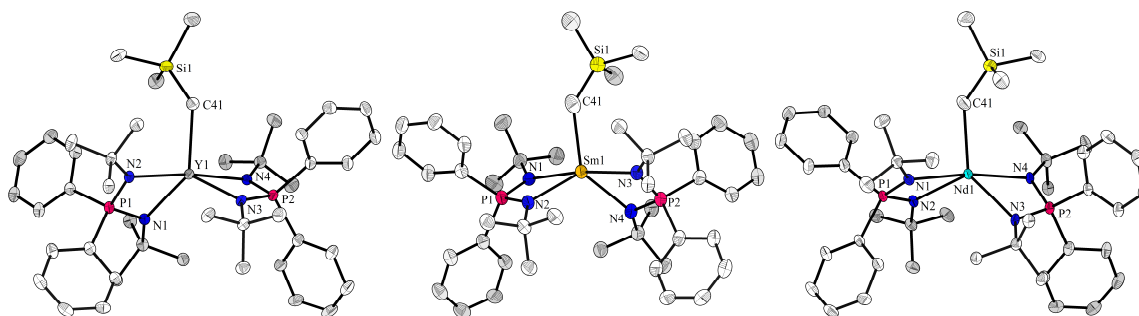


Abb. 20: Molekülstrukturen der Yttrium- (**30**), Samarium- (**31**) und Neodym- (**32**) NPN-Komplexe. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) der Komplexe **30–32**.

	30 (Y)	31 (Sm)	32 (Nd)		30 (Y)	31 (Sm)	32 (Nd)
Ln–N1	2.350(3)	2.476(3)	2.501(3)	N1–P1–N2	101.1(1)	100.9(2)	100.8(2)
Ln–N2	2.388(3)	2.370(3)	2.400(3)	N3–P2–N4	100.6(1)	101.2(2)	101.6(2)
Ln–N3	2.307(3)	2.458(3)	2.458(3)	C41–Ln–N4	91.4(1)	135.0(1)	96.4(1)
Ln–N4	2.407(3)	2.416(3)	2.485(3)	C41–Ln–N2	95.5(1)	111.5(1)	111.2(1)
Ln–C41	2.438(3)	2.471(5)	2.511(4)	N1–Ln–N3	113.3(1)	171.6(1)	110.8(1)
P1–N1	1.612(3)	1.600(3)	1.608(3)	N2–Ln–N4	172.2(1)	113.5(1)	119.5(1)
P1–N2	1.608(3)	1.603(3)	1.610(3)	N1–Ln–N2	63.3(1)	61.2(1)	60.7(1)
P2–N3	1.612(3)	1.607(4)	1.609(3)	N4–Ln–N3	63.3(1)	61.3(1)	60.6(1)
P2–N4	1.607(3)	1.607(3)	1.606(3)	Ln–C41–Si	133.7(2)	134.3(2)	133.2(2)

Im festen Zustand nehmen die Komplexe eine mononukleare Struktur an, in der eine chelatartige $\eta^2\text{-N,N}$ -Koordination der NPN-Liganden gefunden wird. Die Koordinationspolyeder um die Metallatome, bestehen aus den vier Stickstoffatomen der zwei NPN-Liganden und dem Kohlenstoffatom des Alkyliganden. Werden die beiden Phosphoratome und das Kohlenstoffatom um das Metall betrachtet

kann die Struktur als trigonal planar beschrieben werden. Die Summe der Winkel C41–Ln–P1, C41–Ln–P2 und P1–Ln–P2 ergibt 360°.

Die beiden Liganden spannen jeweils eine Ebene auf, die die Stickstoffatome, das Phosphoratom und das Metallatom einschließen (N1–Ln–N2–P1 und N3–Ln–N4–P2). Beide Ebenen sind gegeneinander verdreht und schließen einen Diederwinkel von 69.5(1)° (**30**), 70.5(1)° (**31**) und 72.9(1)° (**32**) ein. Die Winkel zum Liganden (N1–Ln–N2 und N3–Ln–N4) sind aufgrund der kurzen Chelatfunktion klein (60.6–63.3°), während die zwischen den Liganden (z. B. N1–Ln–N3) groß sind (110–172°).

Die Ln–N-Bindungen haben mit 2.307(3)–2.407(3) Å für **30**, 2.370(3)–2.476(3) Å für **31** und 2.400(3)–2.501(3) Å für **32** Längen, die zwischen denen von kovalenten Bindungen^{71,73} und Donor-Akzeptor-Bindungen^{74,75} liegen. Diese liegen im gleichen Bereich wie für andere SEM-NPN-Komplexe (z. B. d(Y–N) in [{Ph₂P(NMes)(NPh)}Y(CH₂SiMe₃)₂(thf)]: 2.335(3) und 2.349(4) Å,^{33a} d(Sm–N) in [{Ph₂P(NSiMe₃)₂}₂Sm(μ²-I)]Li(thf): 2.384(3)–2.506(4) Å⁸⁹ oder d(Nd–N) in [{Ph₂P(NSiMe₃)₂}Nd(COT)(thf)]: 2.472(3) und 2.473(3) Å;⁹⁰ die Komplexe sind in Kapitel 1.2.3 in Abb. 5 abgebildet). Die Ln–N-Bindungslängen ähneln zudem denen in Guadinato-Komplexen (z. B. [{NCN}₂SmCH(SiMe₃)₂]: d(Ln–N) = 2.395(4)–2.426(4) Å).⁹¹ Die Ln–C-Bindungslängen sind im erwarteten Bereich für Ln–CH₂SiMe₃-Verbindungen.^{8,10,14}

Die starke Ähnlichkeit der N–P-Bindungslängen (1.600(3)–1.612(3) Å) lässt auf die Delokalisierung der Elektronen über das N–P–N-Fragment schließen. Diese Längen liegen zwischen den im Liganden gefundenen Werten der P–N-Bindungen (1.565(2) und 1.658(2) Å) und zwischen einer P–N-Doppelbindung⁶⁵ und einer P–N-Einfachbindung.⁶⁶

Die N–P–N-Bindungswinkel (100.6–101.6°), die N–P-Bindungslänge (1.600(3)–1.612(3) Å) und die N–Ln–N-Bindungswinkel (60.6–63.3°) sind in einem ähnlichen Bereich wie sie für andere NPN-SEM-Alkylkomplexe beschrieben wurden (N–P–N: 100.6–101.6°, N–P: 1.600(3)–1.612(3) Å und N–Ln–N: 60.6–63.3°).³³

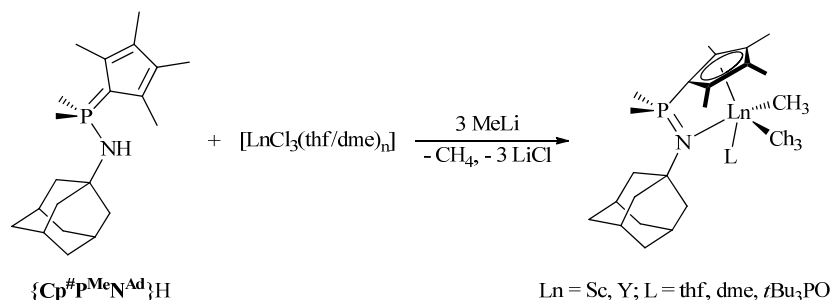
3.4.9 CpPN- und NPN-Methylkomplexe

Im Allgemeinen besitzen Methylspezies eine höhere Reaktivität und katalytische Aktivität als entsprechende besser stabilisierte Alkylkomplexe, wie die [CH₂SiMe₃]-Verbindungen. Aus dieser Tatsache rührt das Bestreben Methylkomplexe zu synthetisieren. Da diese jedoch, wie in der Einleitung erläutert (Kapitel 3.2.4), dazu neigen unerwünschte Reaktionen einzugehen und zu di- oder oligomerisieren, ist deren Darstellung schwierig. Diese Verbindungsklasse stellt somit eine besondere synthetische Herausforderung dar.

Für die Darstellung der Methylkomplexe wurde im Wesentlichen dieselbe *in situ*-Syntheseroute gewählt, wie bei den CH₂SiMe₃-Alkylkomplexen (Schema 16). Als Ligand wurde ausschließlich der sterisch anspruchsvolle und gut kristallisierbare Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Ligand verwendet, wobei die Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel variiert wurden.

Mit Yttrium als Zentralmetall entstand nach dieser Reaktionsvorschrift, auch bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, ein Produkt, das sich weder in Hexan, Benzol, Toluol noch in Diethylether gut löste. Hieraus resultierten Schwierigkeiten bei der Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie, da mitunter keine oder nur sehr schwache Signale beobachtet werden konnten. Weiterhin führte diese Schwerlöslichkeit zu einem Trennungsproblem, da das bei der Reaktion gebildete Lithiumchlorid nicht

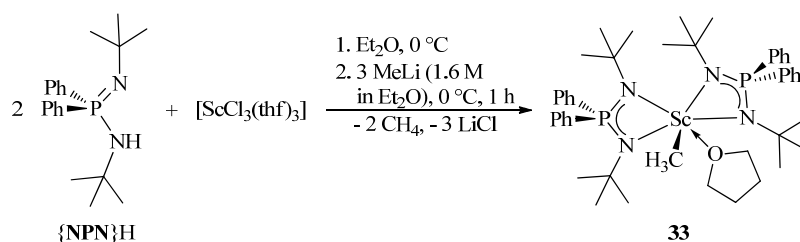
vom Produkt separiert werden konnte. Diese Schwerlöslichkeit basiert vermutlich auf einer Di- oder Oligomerisierung der Methylspezies oder der Bildung unlöslicher *Al*-Komplexe. Aus diesem Grund wurde versucht, koordinierende Lösungsmittel, wie THF, DME, oder Tri-*tert*-butylphosphinoxid der Reaktion zuzusetzen, um so monomere Komplexe zu erhalten. Alle Versuche blieben jedoch erfolglos.⁵¹



Schema 16: Allgemeine Vorgehensweise zur Darstellung der Methylkomplexe.

Bei der Reaktion von $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ und $\{\text{Cp}^*\text{PMeNAd}\}\text{H}$ mit drei Äquivalenten MeLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnte nach Filtration und Aufarbeitung ein farbloser Feststoff isoliert werden. Der Komplex weist ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta_{\text{P}} = 9.7\text{ ppm}$ auf. Im ^1H -NMR-Spektrum wird neben den Ligand-Signalen für die Methyl-Gruppen ein Singulett bei $\delta_{\text{H}} = -0.18\text{ ppm}$ beobachtet. In den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sind jedoch neben den Produktsignalen Signale von Nebenprodukten erkennbar. Da der Methylkomplex eine geringe thermische Stabilität besitzt, war die Isolierung des reinen Produkts nicht möglich.

Die Darstellung eines Methylkomplexes wurde ebenfalls mit dem NPN-Liganden untersucht. Für die Darstellung wurden $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ und der Ligand $\{\text{NPN}\}\text{H}$ in Et_2O suspendiert und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit drei Äquivalenten MeLi umgesetzt (Schema 17). Die Reaktion verlief mäßig selektiv, doch konnte nach Filtration und Waschen mit Pentan der $[\{\text{NPN}\}_2\text{Sc}(\text{CH}_3)_2(\text{thf})]$ -Komplex (**33**) rein als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 59% isoliert werden.



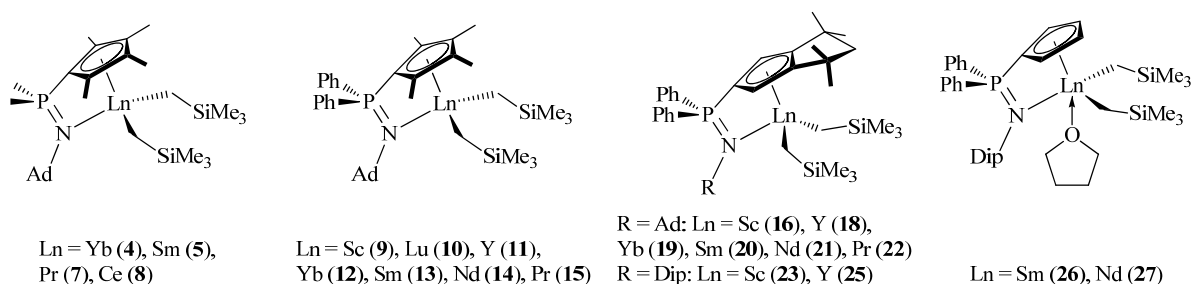
Schema 17: Darstellung von $[\{\text{NPN}\}_2\text{Sc}(\text{CH}_3)_2(\text{thf})]$ (**33**).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Signal bei $\delta = 19.6\text{ ppm}$, welches nahe an dem Signal liegt, das für den $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ -Komplex beobachtet wurde.

Die Sc-CH_3 weist im ^1H -NMR-Spektrum mit $\delta = 0.61\text{ ppm}$ eine ungewöhnlich hohe Tieffeldverschiebung auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt diese Sc-CH_3 -Gruppe bei $\delta_{\text{C}} = 22.8\text{ ppm}$. Außer den Ligandsignalen und der Methylgruppe ist ein Äquivalent THF in den Spektren zu beobachten, welches wegen der geringen sterischen Ausdehnung des Methylliganden an dem Metallzentrum koordiniert, um dessen Koordinationssphäre zu sättigen.

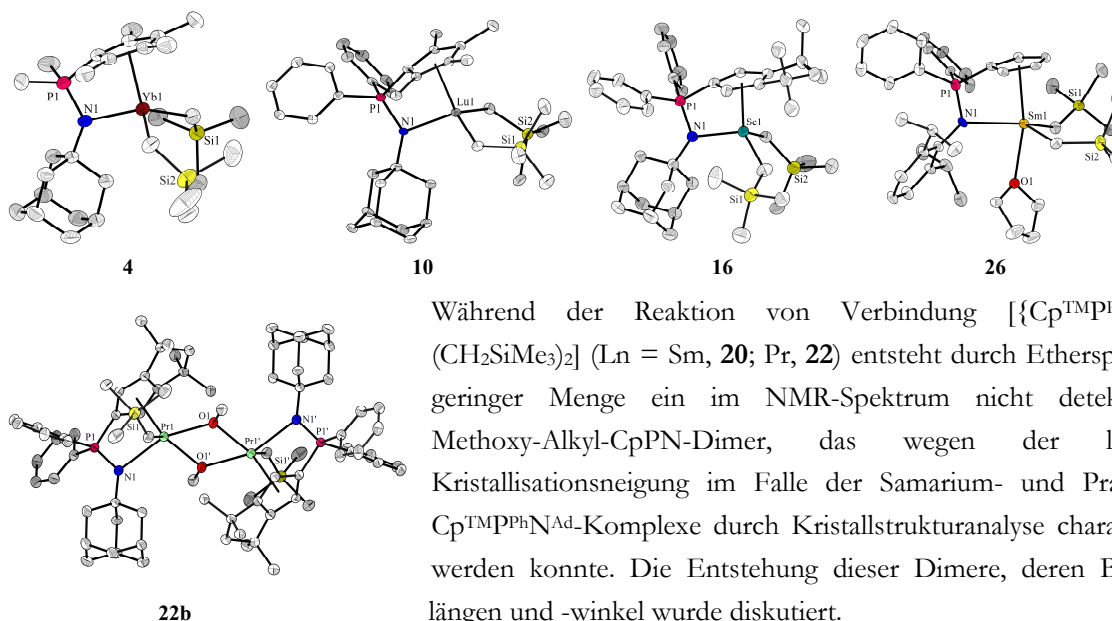
3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass der Cyclopentadienyl-phosphazen-(CpPN-)Ligand ein privilegierter Ligand ist, um Dialkyl-*Constrained-Geometry*-(CG-)Komplexe der kleinen, mittleren und großen Seltenerdmetall-(SEM-, Ln)Ionen wirksam zu stabilisieren. Die CpPN-Alkyle wurden mit Hilfe der einfachen *in situ*-Methode, die eine Deprotonierung und eine Salzeliminierung vereinigt, dargestellt. In dieser werden drei Äquivalente $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ als Base und als Nukleophil zu einer Mischung des protonierten CpPN-Liganden und dem Etherat des SEM-Halogenids hinzugefügt. Dieses sehr kurze Syntheseprotokoll, in dem die Isolierung der homoleptischen SEM-Alkyle oder des lithiierten Liganden unnötig ist, erlaubt die erfolgreiche Isolierung von hoch reaktiven Alkylkomplexen. Die Reaktion verläuft in den meisten Fällen hochselektiv und liefert sehr reine Produkte in hoher Ausbeute. Alle Komplexe wurden als mikrokristalline Feststoffe isoliert und eingehend durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und teilweise durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.



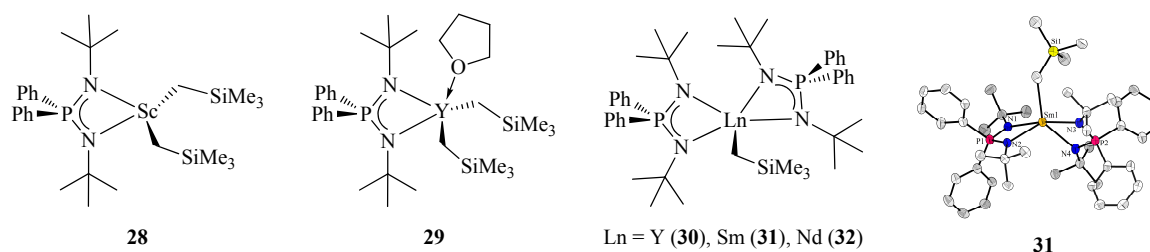
Die NMR-Spektroskopie wurde sowohl für die diamagnetischen als auch für die paramagnetischen Komplexe durchgeführt. Bei den $\text{Cp}^\#\text{PN}$ - und Cp^{TMPN} -Komplexen war auch für die großen Kationen wie Pr oder Ce keine Koordination eines weiteren Donors wie THF zu beobachten. Im Gegensatz dazu wurde bei den Komplexen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $\text{Cp}^{\text{HPPh}}\text{Ndip}$ -Liganden eine THF-Koordination bei den Komplexen mit den Metallen Lu bis Nd beobachtet. Für die paramagnetischen Komplexe mit $\text{Cp}^\#\text{PN}$ - und Cp^{TMPN} -Liganden gelang durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie eine vollständige NMR-Signalszuordnung. Dabei wurde beobachtet, dass die Komplexe in Lösung recht rigide sind. Die Signale der Cer-, Praseodym-, Neodym- und Samarium-Verbindungen zeigen trotz des unterschiedlichen paramagnetischen Einflusses auf die Protonen, der für paramagnetische *Shifts* der Signale von bis zu 100 ppm verantwortlich ist, eine ähnliche Abfolge. Des Weiteren wurde festgestellt, dass ähnliche Gruppen bei gleichem Metall und unterschiedlichem Ligand ähnliche Verschiebungen zeigen. Die Ytterbium-Komplexe zeigten dagegen eine fast inverse Abfolge der NMR-Signale in Spektren, welche sich von 165 bis –250 ppm erstreckten. Als Folge der Umkehr der effektiven Symmetrieachse des paramagnetischen Moments waren alle bei den anderen Komplexen tieffeldverschobenen Signale bei den analogen Yb-Komplexen hochfeldverschoben und umgekehrt.

Viele der Komplexe (4, 6, 9, 10, 11, 16 und 26) wurden strukturell charakterisiert, ihre Bindungslängen und -winkel diskutiert und mit anderen CpPN-Komplex-Strukturen verglichen. Diese Strukturen zeigen für alle Komplexe mit den kleinen sowie mit den großen SEM-Kationen einen chelatisierenden CG-Charakter des CpPN-Liganden mit einer η^1, η^5 -Koordination. Die $\text{Cp}^\#\text{PN}$ - und Cp^{TMPN} -Komplexe weisen eine starke Ln–N-Bindung (2.19–2.39 Å) auf, die fast rein kovalenter Natur ist. Dagegen zeigen die $\text{Cp}^{\text{HPPh}}\text{Ndip}$ -Komplexe aufgrund der geringeren Basizität des Liganden eine deutlich schwächere Ln–N-Bindung (2.47–2.57 Å). Alle CpPN-Komplexe haben einen relativ kleinen $\text{Cp}_{\text{zentr}}\text{--Ln--N}$ -Winkel (89–98°) verglichen mit den CpSiN -CG-Komplexen (93–104°).



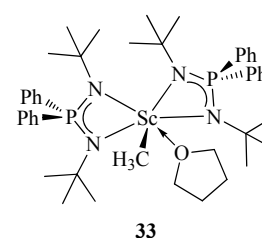
Während der Reaktion von Verbindung $[\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, **20**; Pr , **22**) entsteht durch Etherspaltung in geringer Menge ein im NMR-Spektrum nicht detektierbares Methoxy-Alkyl-CpPN-Dimer, das wegen der leichteren Kristallisationsneigung im Falle der Samarium- und Praseodym-Cp^{TMPh}N^{Ad}-Komplexe durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Die Entstehung dieser Dimere, deren Bindungslängen und -winkel wurde diskutiert.

Für die Darstellung der NPN-Komplexe konnte die Eintopfsynthese, die bei den CpPN-Komplexen verwendet wurde, nicht genutzt werden, da diese zu keiner selektiven Reaktion führte. Durch die Reaktion der isolierten oder *in situ* hergestellten SEM-*tris*-Alkyle mit ein oder zwei Äquivalenten $\{\text{NPN}\}\text{H}$ -Ligand konnten jedoch mehrere NPN-Alkylkomplexe synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Der NPN-Ligand koordiniert in allen Komplexen in einem $\eta^2\text{-N,N}$ -Modus an die Metalle. Komplexe **30–32** sowie Scandium-Komplex **28** lagern kein THF an, während der zu **28** analoge Yttrium-Komplex **29** mit einem koordinierten THF isoliert wurde. Die Komplexe **30–32** konnten zudem durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert werden.



Durch Umsetzung von $[\text{NdCl}_3(\text{dme})]$ und $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ wurde versucht die Präkoordination des CpPN-Liganden am Metallzentrum zu beweisen. Eine Isolierung des Addukts gelang wegen einem in Lösung stattfindenden schnellen dynamischen Gleichgewichts zwischen dem freien Ligand und dem Addukt nicht, aber es konnte mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass das Metall eindeutig mit dem CpPN-Ligand interagiert, was der Grund für die erfolgreiche *in situ*-Synthese ist. Dagegen zeigte die gleiche Untersuchung mit dem NPN-Ligand, dass keine Interaktion zwischen dem Metall und dem NPN-Ligand stattfindet, womit die in diesem Fall nur mäßig selektiv verlaufende *in situ*-Methode erklärt werden kann.

Versuche CpPN-Methyl-Komplexe darzustellen blieben erfolglos, dagegen war die Darstellung eines Scandium-NPN-Methylkomplexes erfolgreich. Komplex **33** wurde vollständig charakterisiert. Wegen der geringen sterischen Ausdehnung des Methyl liganden, wird **33** mit einem an dem Metallzentrum koordinierten Molekül THF isoliert.



3.6 Literaturverzeichnis

- (1) Reviews zu SEM-Alkylen: a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647-2669; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466-2488; b) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851-1896; c) M. Z. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194-6259.
- (2) G. K. Barker, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C45-C46.
- (3) M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-126.
- (4) H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C5-C7.
- (5) H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1-C4.
- (6) J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 140-142.
- (7) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Barlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007-1009.
- (8) H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Decher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2422-2426.
- (9) M. Niemeyer, *Acta Cryst. Sec. E* **2001**, *57*, m553-m555.
- (10) W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7711-7712.
- (11) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243.
- (12) S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690-4700.
- (13) K. A. Rufanov, D. M. M. Freckmann, H.-J. Kroth, S. Schutte, H. Schumann, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 533-537.
- (14) S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Honda, K. Tatsumi, *Dalton Trans.* **2003**, 3622-3627.
- (15) C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 3136-3148.
- (16) J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1308-1309.
- (17) J. B. v. Mechelen, C. J. Schaverien, *Organometallics* **1991**, *10*, 1704-1709.
- (18) M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- (19) C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968-4978.
- (20) A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X.-H. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567-1577.
- (21) C. Guttenberger, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 601-606.
- (22) H. Reddmann, C. Guttenberger, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 65-71.
- (23) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 91-100.
- (24) M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1027-1029.

- (25) a) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 4226-4240; b) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, R. MacDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 293-294.
- (26) a) H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437-5440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303-5306; b) L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9555-9564.
- (27) a) H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 276-276; b) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 29-35; c) H. Schumann, J. Mueller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69-74; d) H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 120-121.
- (28) a) S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473-7477; b) M. U. Kramer, D. Robert, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9265-9278.
- (29) a) A. L. Wayda, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7119-7121; b) W. Noh, G. S. Girolami, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3865-3870; c) H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 215-225.
- (30) T. Herbrich, K.-H. Thiele, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1609-1611.
- (31) A. Shakoor, K. Jacob, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 57-60.
- (32) N. S. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (33) a) S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718-725; b) S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814-4822.
- (34) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (35) K. A. Rufanov, A. R. Petrov, V. V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- (36) Z. Jian, A. R. Petrov, N. K. Hangaly, S. Li, K. A. Rufanov, K. Harms, W. Rong, Z. Mou, J. Sundermeyer, D. Cui, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4267-4282.
- (37) B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (38) a) F. Schröder, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; b) F. Schröder, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- (39) N. K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (40) a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 219-242; b) T. Ziegler, E. Folga, A. J. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636-646.
- (41) Repräsentative Beispiele: a) X. Song, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 1004-1006; b) H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 70-82; c) J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54-61; d) W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279-2285; e) A. Z. Voskoboinikov, I. N. Parshina, A. K. Shestakova, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, *Organometallics* **1997**, *16*, 4041-4055; f) Q. Shen, Y. Cheng, Y.

- lin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 293-298; g) Y. Satoh, N. Ikitake, Y. Nakayama, S. Okuno, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 667, 42-52.
- (42) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203-219.
- (43) a) H. Schumann, F. Erbstein, K. Herrmann, J. Demtschuk, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 255-262; b) H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, G. A. Molander, *Organometallics* **1998**, 17, 5324-5333.
- (44) Repräsentative Beispiele: a) K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 31-38; b) W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, 5, 263-270.
- (45) L. D. Henderson, G. D. MacInnis, W. E. Piers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 162-165.
- (46) Repräsentative Beispiele: a) K. D. Konroy, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 834-846; b) E. Lu, Y. Li, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4469-4471; c) L. K. Knight, W. E. Piers, P. Fleurat-Lessard, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2004**, 23, 2087-2094; d) Y. Yao, M. Ma, X. Xu, Y. Zhang, Q. Shen, W.-T. Wong, *Organometallics* **2005**, 24, 4014-4020; e) J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, 12, 3645-3654; f) J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 8502-8505; g) J. Wang, M. G. Gardiner, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2005**, 24, 815-818.
- (47) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865-986.
- (48) W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2167-2179.
- (49) a) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4037-4051; b) P. Voth, S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, L. J. Ackerman, M. L. H. Green, *Organometallics* **2002**, 22, 65-76; c) S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, 18, 2568-2570; d) S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690-4700; e) A. T. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 926-935; f) Z. Hou, T.-A. Koizumi, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, 20, 3323-3328.
- (50) H. Reuter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (51) S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (52) S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 373-379.
- (53) R. E. White, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2006**, 25, 5621-5630.
- (54) R. Alsfasswe, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, E. Riedel Hrsg., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- (55) H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *J. Organometall. Chem.* **1993**, 445, C1-C3.
- (56) H. Schumann, M. Glanz, H. Hemloing, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 341-345.
- (57) P. Fernández, H. Pritzkow, J. J. Carbó, P. Hofmann, M. Enders, *Organometallics* **2007**, 26, 4402-4412.
- (58) a) I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Current Methods in Inorganic Chemistry; Volume 2, Solution NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2001**;

- b) G. N. La Mar, W. DeW., Horrocks Jr., R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules, Principles and Applications*, Academic Press, New York and London, **1973**; c) H. Günther, *NMR-Spektroskopie – Grundlagen, Konzepte und Anwendung der Protonen und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, 3. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1992**.
- (59) B. R. Elvidge, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6777-6788.
- (60) X. Li, M. Nishiura, L. Hu, K. Mori, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13870-13882.
- (61) T. M. Cameron, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Organometallics* **2004**, *23*, 2995-3002.
- (62) M. Nishiura, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5033-5044.
- (63) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894-3909.
- (64) H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- (65) K. T. K. Chan, L. P. Spencer, J. D. Masuda, J. S. J. McCahill, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 381-390.
- (66) C. Imrie, T. A. Modro, P. H. v. Rooyen, C. C. P. Wagener, K. Wallace, H. R. Hudson, M. McPartlin, J. B. Nasirun, L. Powroznyk, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41-46.
- (67) a) M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**; b) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (68) J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669-670.
- (69) R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2317-2319.
- (70) G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, G. K. Fukin, G. A. Domrachev, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, G. Pavia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2097-2103.
- (71) M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- (72) M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647-657.
- (73) a) E. D. Brady, D. L. Clark, J. C. Gordon, P. J. Hay, D. W. Keogh, R. Poli, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6682-6690; b) J. Sundermeyer, A. Khvorost, K. Harms, *Acta Cryst. E*, **2004**, m1117-m1119.
- (74) a) C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 3136-3148; b) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m314-m317.
- (75) X. Xu, X. Xu, Y. Chen, J. Sun, *Organometallics* **2008**, *27*, 758-763.
- (76) A. R. Petrov, K. A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V. V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- (77) Folgender Ausschnitt stammt zum Teil aus: G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2789-2792.
- (78) W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain Junior, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2492-2501.

- (79) a) W. J. Evans, M. S. Sollberger, S. I. Khan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 439-446; b) L. Gou, Q.-R. Wu, H.-M. Hu, T. Qin, G.-L. Xue, M.-L. Yang, Z.-X. Tang, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1922-1928.
- (80) a) L. J. Bowman, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2006**, *25*, 2999-3006; b) P. B. Hitchcock, Q. Huang, M. F. Lappert, M. Zhou, *Dalton Trans.* **2005**, 2988-2993.
- (81) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, N. M. Scott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2501-2506.
- (82) a) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Organometallics* **2006**, *25*, 1485-1491; b) S. T. Liddle, P. L. Arnold, *Dalton Trans.* **2007**, 3305-3313.
- (83) Y. K. Gun'ko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 213-219.
- (84) a) D. J. Duncalf, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* **1996**, 269-271; b) M. Niemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 1449-1456.
- (85) A. V. Khvostov, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, B. B. Ustinov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 243-249.
- (86) Repräsentative Beispiele: a) P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 276-277; b) B.-J. Deelman, M. Booi, A. Meetsma, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics* **1995**, *14*, 2306-2317; c) B. Liu, X. Liu, D. Cui, L. Liu, *Organometallics* **2009**, *28*, 1453-1460; d) A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1212-1218; e) A. R. Petrov, O. Thomas, K. Harms, K. A. Rufanov, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2738-2746; f) O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (87) A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2004**, 2245-2250.
- (88) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124-2130.
- (89) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 327-335.
- (90) H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K.-W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber* **1995**, *128*, 395-404.
- (91) Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1998**, *17*, 4387-4391.

4 SEM-PHENYL- UND BENZYLKOMPLEXE

4.1 Inhaltsverzeichnis

4	SEM-PHENYL- UND BENZYLKOMPLEXE	89
4.1	Inhaltsverzeichnis.....	89
4.2	Einleitung.....	91
4.2.1	Homoleptische Seltenerdmetall-Phenylkomplexe.....	91
4.2.2	Komplexe mit Phenylliganden	92
4.2.3	Homoleptische Seltenerdmetall-Benzylkomplexe.....	92
4.2.4	Komplexe mit Benzyliganden.....	93
4.3	Aufgabenstellung.....	94
4.4	Ergebnisse und Diskussion.....	95
4.4.1	SEM-CpPN-Phenylkomplexe.....	95
	Darstellung der CpPN-Phenylkomplexe	95
	NMR-Spektroskopie der CpPN-Phenylkomplexe	96
	Molekülstrukturen der CpPN-Phenylkomplexe	97
4.4.2	SEM-CpPN-Benzylkomplexe.....	101
	Darstellung und Charakterisierung der Benzylkomplexe.....	101
4.5	Zusammenfassung	103
4.6	Literaturverzeichnis.....	104

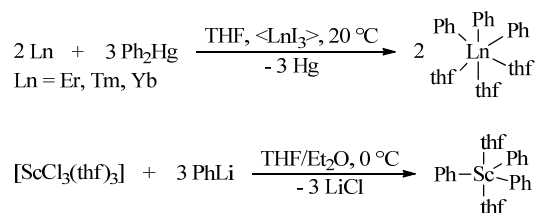
4 SEM-PHENYL- UND BENZYLKOMPLEXE

4.2 Einleitung

4.2.1 Homoleptische Seltenerdmetall-Phenylkomplexe

Homoleptische Phenylkomplexe der Seltenerdmetalle (SEM, Ln)¹ sind wie die homoleptischen Alkylkomplexe meist thermisch instabile Verbindungen, deren Handhabung in der Regel schwierig ist. Zudem ist die Bandbreite solcher Verbindungen relativ klein und sie beschränkt sich eher auf Komplexe der späten Lanthanoide und Elemente der dritten Gruppe (Sc, Y), die eine niedrige (< 6) formale Koordinationszahl haben.

1968 beschrieben HART und SARAN die ersten homoleptischen Phenylkomplexe der kleinen SEM (Sc, Y), als die ersten rein σ -gebundenen SEM-Organyle überhaupt.² Die polymeren Verbindungen [LnPh₃]_n wurden aus den Chloriden mit PhLi dargestellt. Allerdings bildeten SEM mit großem Ionenradius anionische *Metallat*-Komplexe in Form von Li[LnPh₄] (Ln = Pr, La).² In den 90er Jahren synthetisierten BOCHKAREV *et al.* einige SEM-Phenyle mit der allgemeinen Zusammensetzung [LnPh₃(thf)_n] (Ln = Yb, Tm, Er, Ho, Eu) über eine Redox-Metallierung der Metalle mit HgPh₂ oder BiPh₃ (Schema 1, oben).³ Zudem konnten sie einige dieser Verbindungen kristallographisch charakterisieren (Er, Tm,^{3a} Yb^{3b,4}). 1999 gelangen PUTZER *et al.* die Synthese von [ScPh₃(thf)₂] über eine Salzeliminierung sowie dessen vollständige Charakterisierung und Kristallstrukturanalyse (Schema 1, unten).⁵



Schema 1: Darstellung von homoleptischen SEM-Phenylkomplexen.

In der Literatur sind zudem einige Phenylkomplexe mit alkylsubstituierten Phenylliganden⁶ und die Stabilisierung von SEM-Phenylkomplexen durch sperrige Coliganden⁷ beschrieben.

Erwähnt werden sollen auch Arbeiten zu SEM-Phenylkomplexen, bei denen die Aryle zusätzlich über Stickstoff- oder Sauerstoffdonoren an das Metall angebunden sind. MANZER, der das Konzept der Chelatstabilisierung einführte, entwickelte Arylkomplexe mit einer *ortho*-ständigen NMe₂-Gruppe. Ihm gelang die Synthese der solvensfreien, homoleptischen Verbindung [Sc(dmba)₃]⁸ (dmba: *N,N*-Dimethylbenzylamino-Ligand). Weitere Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung

$[\text{Ln}(\text{dmba})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}^9$ und Y^{10}) wurden später dieser Verbindungsklasse hinzugefügt, wovon $[\text{Lu}(\text{dmba})_3]$ strukturell charakterisiert werden konnte. In der eigenen Arbeitsgruppe wurde von PETROV und THOMAS das Konzept der chelatstabilisierten Aryle aufgegriffen. Durch Modifikation der Benzylposition wurden sterisch anspruchsvollere Derivate dieser Ligandklasse dargestellt, um erstmalig homoleptische Aryle der SEM mit großen Ionenradien zu stabilisieren (Abb. 1, **A**).¹¹ Zudem stellte THOMAS im Rahmen seiner Dissertation einige neue Vertreter von homoleptischen chelatstabilisierten Arylverbindungen der SEM dar (Abb. 1, **B**, **C** und **D**).^{11f,12} Weitere solcher Verbindungen sind in der Literatur nur vereinzelt vertreten. Ein Beispiel hierfür sind die homoleptischen 2,6-Di-*iso*-propylphenylether-Komplexe.¹³

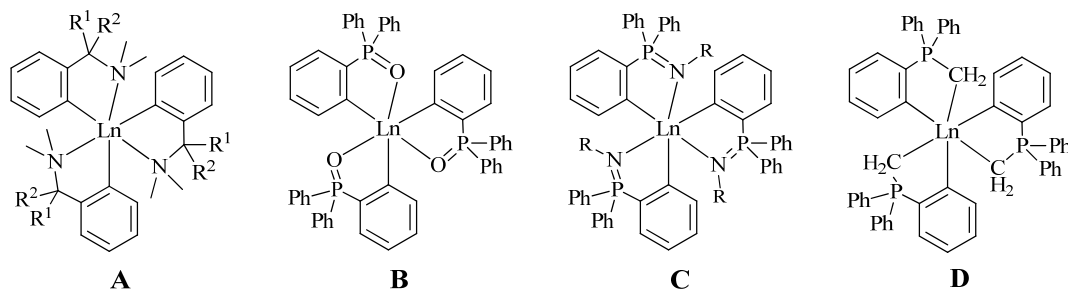


Abb. 1: Beispiele der von THOMAS dargestellten homoleptischen, chelatstabilisierten SEM-Phenylkomplexe.

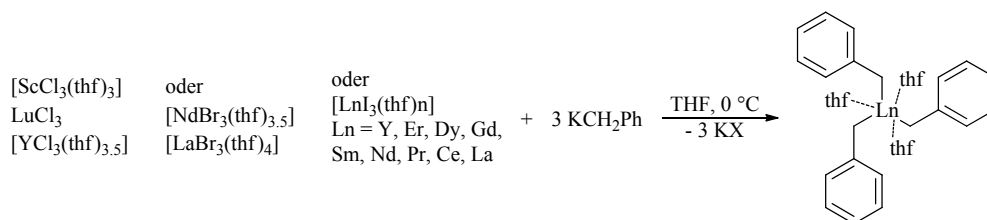
4.2.2 Komplexe mit Phenylliganden

Obwohl die homoleptischen Arylkomplexe der SEM bereits seit über 40 Jahren bekannt sind, wurden mit diesen bisher nur wenige Komplexe dargestellt und untersucht.¹⁴ Komplexe mit den chelatstabilisierten dmbs-Liganden sind ebenfalls nur vereinzelt in der Literatur beschrieben.^{9b,11c,15}

Die ersten Reaktionen für die Darstellung von CpPN-Phenyl-Komplexen der SEM wurden bereits in der Promotionsarbeit von PETROV beschrieben.^{11d} Dabei wurde $[\text{Y}(\text{dmbs})_3]$ mit $\{\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{H}$ zur Reaktion gebracht. Die eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung ergab jedoch, dass das Metall lediglich η^5 - am Cp-Ring gebunden ist, vermutlich weil der sterische Anspruch der beiden dmbs-Liganden zu hoch ist und eine zusätzliche Koordination des Stickstoffatoms des CpPN-Liganden verhindert.

4.2.3 Homoleptische Seltenerdmetall-Benzylkomplexe

Die homoleptischen Benzylkomplexe¹ der SEM sind aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität im Gegensatz zu den Phenylkomplexen besser erforscht. Die wichtigste Klasse sind die Benzyllderivate des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu},^{16} \text{Y},^{17,18} \text{Nd},^{19,20,21} \text{La}^{22,23,21}$, bzw. $\text{Er}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Ce}^{21}$). Diese werden über die Salzeliminierungsroute aus den SEM-Halogeniden mit KCH_2Ph (oder selten mit LiCH_2Ph) synthetisiert (Schema 2). Sie wurden größtenteils kristallographisch charakterisiert.



Schema 2: Synthese der SEM-Benzylkomplexe mittels Salzeliminierung.

Die Kristallstrukturen zeigen, dass sich die SEM mit großen Ionenradien über eine η^2 -Koordination des Benzylanions ($\text{Ln} \cdots \text{C}_{\text{ipso}}$ -Kontakt) stabilisieren.^{20–22} Weitere Beispiele von homoleptischen Benzylkomplexen verfügen über alkylsubstituierte Aromaten.^{18,22,24}

Ebenfalls durch MANZER wurden die chelatstabilisierten Benzylliganden mit zusätzlichen Dimethylaminogruppen in *ortho*-Position eingeführt.^{8,25} In der Literatur wurde für fast alle SEM die Synthese, Charakterisierung und Kristallstruktur der solvensfreien, thermisch stabilen Komplexe des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3]$ beschrieben.^{8,18,25,26}

4.2.4 Komplexe mit Benzylliganden

Wegen der höheren thermischen Stabilität und der leichteren Darstellung der Ausgangsverbindungen wurde in der Literatur über eine größere Anzahl an Komplexen mit Benzylliganden als mit Phenylliganden berichtet. Die erste Syntheseroute zur Darstellung stellt die Toluoleliminierung aus $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ dar.^{21,27} So konnte HILLESHEIM im eigenen Arbeitskreis im Rahmen ihrer Promotion erfolgreich Yttrium-CpPC-CG-Benzylkomplexe synthetisieren (Abb. 2).²⁸ Eine weitere Syntheseroute besteht in der Darstellung der SEM-Halogenid-Komplexe und einer anschließenden Benzylierung dieser Komplexe,²⁹ was ebenfalls *in situ* erfolgen kann.³⁰ Benzyliert wird meist mit KCH_2Ph aber auch mit PhCH_2MgCl oder LiCH_2Ph .

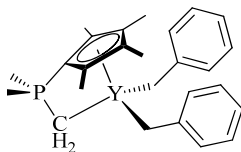


Abb. 2: Beispiel eines von HILLESHEIM dargestellten CpPC-Y-CG-Benzylkomplexes.²⁸

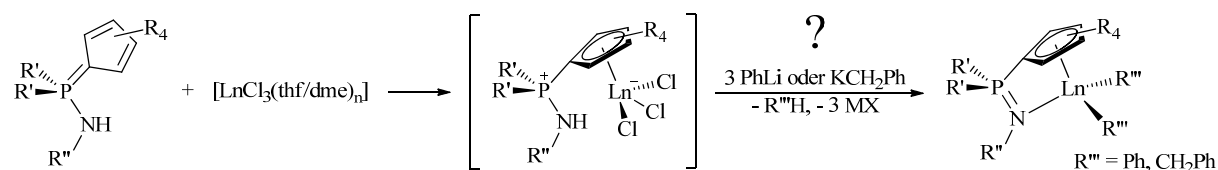
Zudem sind in der Literatur viele Beispiele von Komplexen mit dem durch eine NMe_2 -Gruppe in *ortho*-Position stabilisierten Benzylliganden,^{15c,31} beispielsweise CpSiN-Komplexe von HOU³² und HARDER,^{26a} beschrieben.

4.3 Aufgabenstellung

Obwohl die homoleptischen Phenylkomplexe der SEM bereits vor über 40 Jahren beschrieben wurden, wurden bisher nur wenige Komplexe mit Phenylliganden dargestellt und untersucht. Einer der Gründe stellt hierbei die schwierige Synthese, Isolierung und Handhabung der homoleptischen Verbindungen dar.

Die im Arbeitskreis SUNDERMEYER etablierte *in situ*-Methode für die Darstellung der CpPN-SEM-Alkyle (vgl. Kapitel 3) bietet einen erheblichen Vorteil, um solche hochreaktiven Verbindungen herzustellen, da dabei die Isolierung der thermisch labilen homoleptischen Verbindungen umgangen wird.

Aus diesem Grund sollte in diesem Kapitel die Übertragung der etablierten *in situ*-Methode auf die Darstellung von CpPN-SEM-Arylen und -Benzylen untersucht werden.



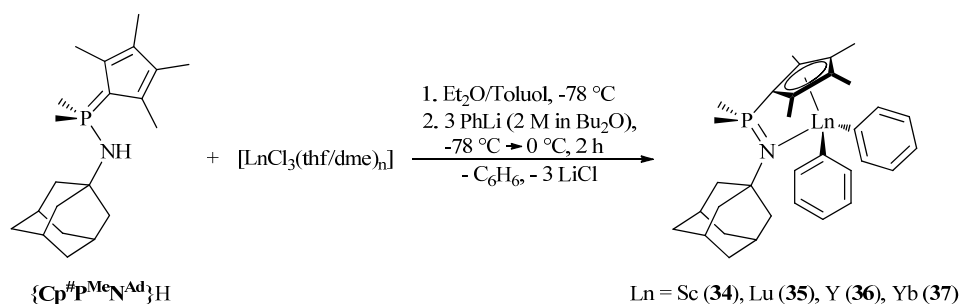
4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 SEM-CpPN-Phenylkomplexe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese der neuartigen CpPN-SEM-Phenylkomplexe ausgearbeitet. Die dargestellten vollständig charakterisierten CpPN-Phenylkomplexe stellen eine neue Verbindungsklasse in der Chemie der CpPN-SEM-Komplexe dar.

Darstellung der CpPN-Phenylkomplexe

Die Synthese der Phenylkomplexe des Typs $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{Ln}(\text{Ph})_2]$ **34**, **35**, **36** und **37** ist in Schema 3 gezeigt. Dabei handelt es sich, wie bei den Alkylkomplexen, um eine Eintopfsynthese, die eine Kombination aus Salz- und Alkaneliminierung darstellt. Phenyllithium deprotoniert zum einen den CpPN-Liganden und zum anderen substituiert es die Chloroliganden am Metall unter Abspaltung von LiCl und Benzol.



Schema 3: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{Ln}(\text{Ph})_2]$ (**34–37**).

Für die Synthese werden das Etherat eines SEM-Chlorids und der CpPN-Ligand $\{\text{Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{H}$ in Toluol und Et_2O suspendiert und bei -78°C langsam mit drei Äquivalenten Phenyllithium (2 M in Bu_2O) versetzt. Dadurch wird bereits nach zwei Stunden Rühren bei 0°C das Produkt mit hoher Selektivität gebildet. Anstelle von Toluol wurde auch Hexan verwendet, wobei die geringe Löslichkeit des Produktes in dem Lösungsmittel allerdings zu hohen Ausbeuteverlusten bei der Filtration über Celite® (Abtrennung von LiCl) führte.

Die geringen Mengen an Nebenprodukten wurden nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum durch Kristallisation aus Et_2O oder Pentan bei -30°C entfernt. Dabei wurde beobachtet, dass im Feststoff verbliebenes Toluol und Bu_2O die Löslichkeit in Pentan oder Et_2O erheblich erhöht. Daher muss der Feststoff sehr gut getrocknet werden, um einen großen Ausbeuteverlust während der Umkristallisation zu vermeiden. Die Kristallisation in Et_2O zeigte eine höhere isolierte Ausbeute.

Alle vier in Schema 3 dargestellten CpPN-Phenylkomplexe konnten nach Umkristallisation aus Et_2O rein und mit isolierten Ausbeuten von 44–65% erhalten werden. Diese sind weiße (**34–36**) bzw. gelbe (**37**) feinkristalline Feststoffe, die sich schlecht in Pentan, Hexan und Et_2O , aber gut in Benzol und Toluol lösen und sich in Lösung bei Raumtemperatur nach einiger Zeit zersetzen. Eine Handhabung der Komplexe war allerdings bei 0°C ohne Probleme möglich. Die Lagerung fand, wie bei den Alkylkomplexen, als Feststoff bei -30°C unter Schutzgasatmosphäre statt.

Die CpPN-Phenylkomplexe konnten nur mit SEM mit einem relativ kleinen Ionenradius (Sc, Lu, Yb und Y) hergestellt werden. So zeigte sich bei dem Versuch, einen Phenylkomplex mit Samarium, das einen

etwas größeren Ionenradius hat, herzustellen, dass bereits nach kurzer Zeit eine Zersetzung des Produktes in Lösung bei 0 °C stattfindet. Die zunächst entstandene gelbe Reaktionslösung färbte sich hierbei nach ca. einer Stunde bei 0 °C schwarz und eine Isolierung des Produktes war nicht möglich.

NMR-Spektroskopie der CpPN-Phenylkomplexe

Auf Grund der thermischen Instabilität der Phenylkomplexe bei Raumtemperatur wurden die NMR-Experimente der Komplexe **34** und **35** in Toluol- d_8 bei -10 °C durchgeführt. Dabei war die Zuordnung aller Signale mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, COSY-, HMQC- und HMBC-Messungen möglich. Da von Ytterbium Komplex **37** wegen dem starken paramagnetischen Verhalten des Yb^{3+} -Kerns nur ein ^{31}P - und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte und beide jeweils nur eine kurze Messzeit in Anspruch nehmen, wurde dies bei RT in C_6D_6 durchgeführt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (202.3 MHz) sind im Falle der diamagnetischen Seltenerdmetalle Sc, Y und Lu scharfe Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 10.3$ (**34**), 10.3 (**35**), und 8.9 (**36**) ppm zu beobachten. Der paramagnetische Ytterbiumphenylkomplex **37** weist ein breites Signal bei $\delta_{\text{P}} = -111.0$ ppm auf. Die beobachteten Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -SEM-Alkylkomplexe, so zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum für den Scandiumkomplex **1** eine Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 9.5$ ppm, für den analogen Ytterbiumkomplex **4** eine Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -133.1$ ppm (Kapitel 3.4.2).

Im Folgenden sollen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der diamagnetischen Komplexe **34–36** anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Lutetiumphenylkomplexes **35** erläutert werden, welches in Abb. 3 gezeigt ist.

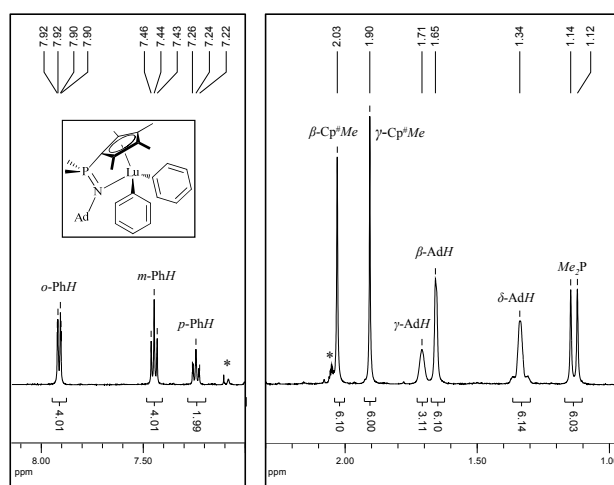


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von **35** in Toluol- d_8 (-10 °C, 500.1 MHz). Das verwendete Symbol ist wie folgt definiert: * Restprotonensignal von Toluol- d_8 .

Im aliphatischen Bereich sind die Signale des $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Liganden zu erkennen. Die Aufspaltung der *endo*- und *exo*- δ -AdH-Protonen ist hier ebenfalls wie im analogen Lutetiumalkylkomplex **2** aber im Gegensatz zum Lutetiumalkylkomplex **9** nicht zu beobachten, wobei letzterer das sterisch anspruchsvollere Ligandensystem $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ trägt. Der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums weist zwischen 7.22 ppm und 7.92 ppm die Signale der beiden Phenylgruppen am Lutetium auf. Es sind ein Triplet der *para*-Protonen bei $\delta_{\text{H}} = 7.24$ ppm, sowie ein Triplet der *meta*-Protonen bei 7.44 ppm und ein Dublett vom Dublett der *ortho*-Protonen bei $\delta_{\text{H}} = 7.91$ ppm zu beobachten. Die starke

Tieffeldverschiebung der *ortho*-Protonen ist ein charakteristisches Merkmal von SEM gebundenen Phenylgruppen und wurde schon häufig beobachtet.^{5,11}

Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale der ¹³C-NMR-Spektren für Komplexe **34**, **35** und **36** erfolgte durch HMQC und HMBC-Spektren. Zwischen $\delta_C = 10$ und 125 ppm sind die für den Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Liganden typischen Signale der Adamantylgruppe, der Methylgruppen am Cp[#]-Ring und am Phosphoratom, sowie der quartären Kohlenstoffatome des Cp[#]-Ringes zu beobachten. Die Kohlenstoffsignale der beiden Phenylgruppen am Metallzentrum befinden sich zwischen $\delta_C = 126$ und 197 ppm. Die Verschiebung der Signale ist hierbei abhängig von der Nähe der Kohlenstoffe zum Metallzentrum. So zeigen die *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome eine typische aromatische Verschiebung, während die *ortho*- und *ipso*-Signale stark tieffeldverschoben sind (für **34** $\delta_C = 138$ und 197 ppm). Für den Yttrium-Komplex **36** weist das Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom wegen der Yttrium-Kohlenstoffkopplung einen Dublett bei 186.1 ppm ($^1J_{CY} = 56.5$ Hz) auf. Ähnliche Werte wurden ebenfalls für andere SEM-Phenyl-Komplexe beobachtet.¹¹

Das ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 500.2 MHz) des paramagnetischen Ytterbiumphenylkomplexes **37** ist in Abb. 4 dargestellt. Das NMR-Spektrum reicht von -70 bis 145 ppm, weist jedoch scharfe Signale auf, die durch den Vergleich mit bereits charakterisierten Ytterbium-Alkykomplexen (**3**, **12** und **19**) zugeordnet werden konnten. Die Signale des Liganden weisen dabei ähnliche Verschiebungen auf, wie bei dem analogen Alkylkomplex **3**. Die Signale der beiden Phenylreste sind stark hochfeldverschoben und erscheinen bei -22.22, -15.62 und -68.33 ppm.

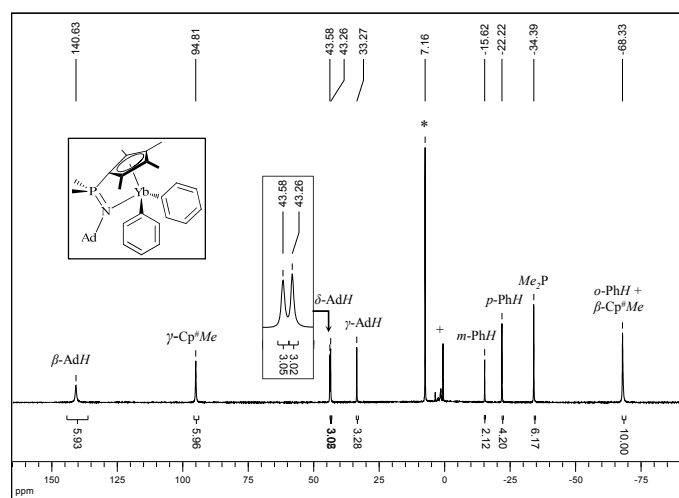


Abb. 4: ¹H-NMR-Spektrum von **37** in C₆D₆ (500.2 MHz, 27 °C). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: + Schlifffett, * Restprotonensignal von C₆D₆.

Molekülstrukturen der CpPN-Phenylkomplexe

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Komplexe **34** und **35** erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 5 dargestellt.

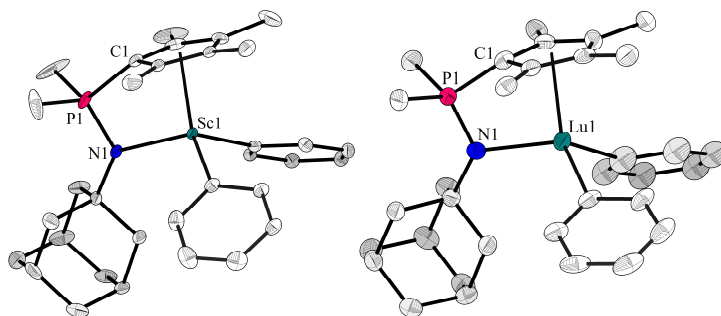


Abb. 5: Molekülstrukturen der Scandium- (**34**), und Lutetium- (**35**) $\text{Cp}^*\text{PMeN}^{\text{Ad}}\text{-Phenyl}$ -Komplexe. Die Wasserstoffatome sowie die Lösungsmittelmoleküle und die fehlgeordnete Phenylgruppe mit geringerer Besetzung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die $\text{Cp}^*\text{PMeN}^{\text{Ad}}\text{-Phenyl}$ -Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppen $P 1\ 2_1/n\ 1$ (**34**) und $P 2_1/n$ (**34**) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur von Komplex **35** wurde eine metallgebundene Phenylgruppe fehlgeordnet verfeinert (54:46) zudem sind 1.5 fehlgeordnete Moleküle Toluol pro Elementarzelle eingebaut. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe und zum besseren Vergleich der $\text{Cp}^*\text{PMeN}^{\text{Ad}}\text{-Alkyl}$ -Komplexe **1** und **2** sind in Tabelle 1 und in Tabelle 2 präsentiert.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Komplexe **34**, **35**, **1** und **2**.

	34 (Sc)	35 (Lu)	1 (Sc)	2 (Lu)
Ln–N	2.166(2)	2.241(5)	2.185(2)	2.278(3)
Ln–C1	2.407(2)	2.532(6)	2.431(2)	2.545(4)
Ln–Cp _{zentr}	2.196	2.315	2.235	2.285
Ln–C	2.266(2)	2.373(6)	2.243(3)	2.360(4)
Ln–C	2.252(2)	2.400(8)	2.234(3)	2.358(4)
P–N	1.614(2)	1.606(5)	1.606(2)	1.600(3)
P–C1	1.770(2)	1.753(7)	1.769(3)	1.774(4)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **34**, **35**, **1** und **2**.

	34 (Sc)	35 (Lu)	1 (Sc)	2 (Lu)
C1–Ln–N	68.5(1)	64.7(2)	68.0(1)	65.2(1)
Cp _{zentr} –Ln–N	98.4	93.5	97.6	95.8
C–Ln–N	109.6(1)	113.4(2)	108.4(1)	109.9(2)
C–Ln–N	114.2(1)	114.1(2)	114.6(1)	115.9(2)
C–Ln–C	105.0(1)	104.5(3)	107.5(1)	109.9(2)
C _{Cp} –P–N–Ln	5.4(1)	4.1(3)	7.3(1)	8.2(2)
C _{Cp} –P–N–C _{Ad}	174.0(2)	172.9(5)	171.0(2)	171.5(3)

Die $\text{Cp}^*\text{PMeN}^{\text{Ad}}\text{-Phenyl}$ -Komplexe weisen ähnliche strukturelle Merkmale wie die $\text{Cp}^*\text{PMeN}^{\text{Ad}}\text{-Alkyl}$ -Komplexe auf. Daher soll auf deren Diskussion verwiesen (Kapitel 3.4) und im Folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen werden.

Alle Komplexe bilden monomolekulare Strukturen ohne koordinierende Ethermoleküle, in denen das Metall verzerrt tetraedrisch von dem Cp^*PN -Liganden in einer $\eta^5:\eta^1$ -Koordination und zwei Phenylgruppen umgeben wird.

Die Länge der Ln–C_{Ph}-Bindungen liegen im Sc-Komplex **34** bei 2.266(2) und 2.252(2) Å, d. h. in dem gleichen Bereich, wie in dem homoleptischen Phenylkomplex $[\text{ScPh}_3(\text{thf})_2]$ (2.240(3), 2.245(4) und 2.266(4) Å).⁵

Durch die, verglichen mit den $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ -Gruppen, elektronegativeren Phenylreste werden kürzere Ln–N-Bindungen (2.166(2) und 2.241(5) Å) und Ln–Cp_{zentr}-Bindungen (2.196 und 2.315 Å) im Vergleich zu den analogen Alkyl-Komplexen beobachtet. Zudem ist der Torsionswinkel C1–P1–N–Ln im Vergleich zu diesen etwas kleiner.

Durch Kristallisation wurden aus der Diethylether-Waschlösung der Verbindug **36** bei -30 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Diese zeigten jedoch nicht die gewünschte Verbindung **36**, sondern einen dimeren Yttriumphenyl-*At*-Komplex **36b**. Dabei sind die beiden Yttriumzentren über ein Chloratom und über ein Sauerstoffatom μ^2 -verbrückt. Als Ladungsausgleich koordiniert ein $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]^+$ -Fragment an dem Brückensauerstoffatom. An den Yttrium-Zentren befinden sich zudem jeweils ein $\eta^5:\eta^1$ -bindender CpPN-Ligand und ein Phenylligand.

Die hohe Oxophilie der SEM führt nicht selten dazu, dass trotz der Versuche unter rigorosem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser zu arbeiten, Reaktionen mit diesen stattfinden. Zum Teil entstehen dabei Mehrkernkomplexe, häufig mit μ^{n} -O-Brücken.³³

Hier führte die hohe Reaktivität des Komplexes und die stark elektropositive und oxophile Natur des SEM durch Spuren von Wasser zur Bildung des oxoverbrückten bimetallichen Komplexes **36b**. **36b** ergibt sich durch die Reaktion von einem Molekül Wasser mit zwei Molekülen **36** unter Abspaltung von zwei Benzolmolekülen und dem gleichzeitigen Einbau von einem Äquivalent LiCl. Eine zweite Möglichkeit, die jedoch in diesem Fall als weniger wahrscheinlich anzusehen ist, wäre die Spaltung eines Ethermoleküls (THF, Et₂O oder Bu₂O), welche in der Literatur als denkbare Ursache für die Entstehung von oxoverbrückten Spezies genannt wird.³⁴ Die Molekülstruktur sowie die Valenzstrichformel des Komplexes **36b** sind in Abb. 6 dargestellt.

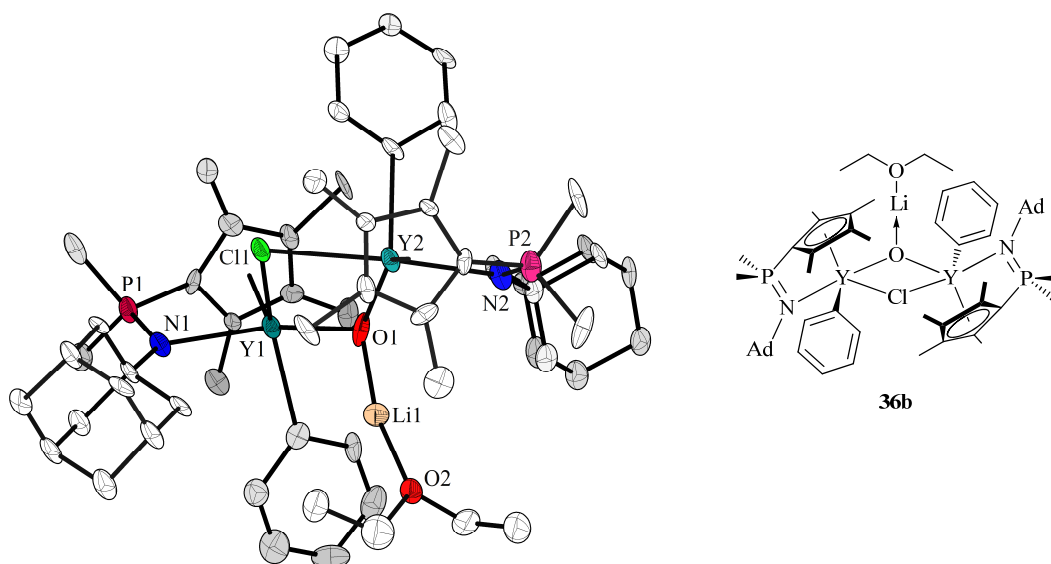


Abb. 6: Molekülstruktur und Valenzstrichformel von $[\text{Li}(\text{OEt}_2)\{(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\#\text{PMeN}^\text{Ad})\text{Y}(\text{Ph})\}_2(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-O})]$ **36b** aus der Waschlösung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\#\text{PMeN}^\text{Ad})\text{Y}(\text{Ph})_2]$ **36**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 präsentiert.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von Komplex **36b**.

	36b (Y)		36b (Y)	
Y–N	2.430(10)	N–P1–C1	102.6(6)	
Y1–Cl	2.759(4)	Cp _{Zentr} –Y1–N	89.0	
Y2–Cl	2.790(3)	Cp _{Zentr} –Y1–Cl	112.0	
Y1–Cp _{Zentr}	2.450	Cp _{Zentr} –Y1–O1	124.5	
Y1–O1	2.129(8)	Cp _{Zentr} –Y1–C _{Ph}	105.2	
Y2–O1	2.098(10)	N–Y1–C _{Ph}	96.3(4)	
O1–Li	1.856(3)	Y1–O–Y2	121.6(4)	
O2–Li	1.963(3)	O1–Y1–Cl	75.4(3)	
Y1–C _{Ph}	2.504(16)	O1–Y2–Cl	75.2(2)	
P–N	1.596(10)	Y1–Cl–Y2	83.4(1)	
P–C1	1.767(11)	Y1–O–Y2–Cl	19.9(4)	
Y1–Y2	3.690(2)			

Das Molekül besitzt kein Inversionszentrum zwischen den beiden Yttriumatomen, dadurch unterscheiden sich die Bindungslängen und –winkel um Y1 und Y2. Die beobachteten Unterschiede sind nur geringfügig und vermutlich das Resultat von Packungseffekten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden daher im Folgenden nur die Strukturparameter von Y1 diskutiert.

Die Koordinationspolyeder um die Metallzentren lassen sich im Gegensatz zu den $\{[\text{Cp}^{\text{TMPPhN}^{\text{Ad}}}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-OMe})]_2\text{-Verbindungen}$ (**20b** und **22b**, Kapitel 3.4.5) als verzerrte tetragonale Pyramiden beschreiben. Der Cp-Ring besetzt die Spitze der Pyramide ($\text{Cp}_{\text{Zentr}}\text{-Ln-N/O/C}_{\text{Ph}}/\text{Cl}$ 89.0–124.5°), während die Sauerstoff-, Chlor-, Stickstoff- und Phenyl-Kohlenstoffatome die Grundfläche besetzen (Winkel zu den Nachbarn: 83.6(4)–96.3(4)°).

Den Kern der Struktur bilden die beiden Yttriumzentren mit dem Sauerstoff- und dem Chloratom (O-Y1-Cl : 66.5° und O-Y2-Cl : 75.4°). Die Fläche, die von diesen begrenzt wird, ist nicht planar, sondern liegt in leicht abgewinkelter Form vor. Erkennbar ist dies an dem Y1-O-Y2-Cl -Torsionswinkel von 19.4°.

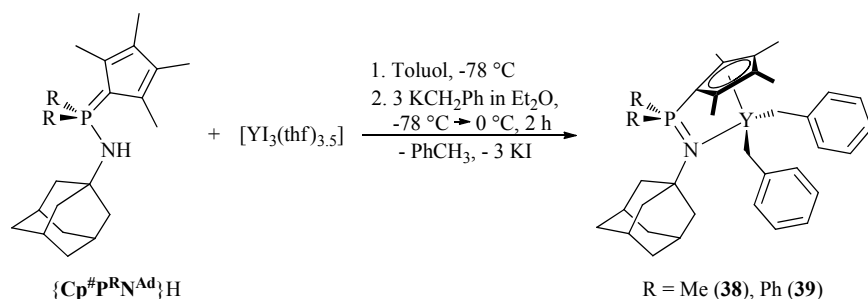
Die Y–O-Bindung liegt mit 2.129(4) Å zwischen einer kovalenten nicht verbrückten Ln–O-Bindung und einer koordinativen Bindung (vgl. $[\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_3(\text{thf})_3]_2$ Y–O_R: 2.061 Å und Y–O_{thf}: 2.348 Å).³⁵ Die Y–O-Bindungslänge ist in einem ähnlichen Bereich wie in dem in der Literatur beschriebenen ähnlichen Strukturmotiv eines bimetalischen *ansa*-Indenyl-Ytterbium-Komplexes ($[\{\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{SiInd})_2\text{Yb}\}_2(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-O})\text{Li}(\text{thf})_2]$ Yb–O: 2.067 Å)^{34a} unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenradien. Sie ist jedoch länger als bei oxoverbrückten Metallocenen ($[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}\}_2(\mu^2\text{-O})]$: Y–O: 2.053(1) Å,³⁶ $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\text{Et}_2\text{O})\}_2(\mu^2\text{-O})]$: Y–O: 2.047(1) Å³⁷).

Durch den größeren sterischen Anspruch auf die Metallzentren und die starke Bindung zum Sauerstoffatom sind die Y–N-Bindung mit 2.429(7) Å und die Ln–Cp_{Zentr}-Bindung mit 2.449 Å größer als bei den Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Phenyl-Komplexen und bei dem analogen Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Yttrium-Komplex **3** (für **3**: Y–N: 2.316(4) Å bzw. Y–Cp_{Zentr}: 2.392 Å). Die Y1–C_{Ph}-Bindungslänge ist mit 2.503(6) Å in einem ähnlichen Bereich, wie für die Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Phenylkomplexe beobachtet wurde.

4.4.2 SEM-CpPN-Benzylkomplexe

Darstellung und Charakterisierung der Benzylkomplexe

Schema 4 zeigt die Synthese der Komplexe $[\{\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ **38** (R = Me) und **39** (R = Ph) aus Yttriumtriiodid-THF-Addukt, dem freien $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden und Benzylkalium. Bei dieser Reaktion handelt es sich, ähnlich wie bei den Alkyl- und den Phenylkomplexen, um eine Eintopfsynthese. KCH_2Ph wurde verwendet, da es, wie in 4.2.3 bereits beschrieben, ein gängiges Benzylierungsmittel ist und meist in der SEM-Chemie für die Darstellung von Benzylkomplexen eingesetzt wird.^{17,20–22} $[\text{YI}_3(\text{thf})_{3.5}]$ wurde als Ausgangsverbindung gewählt, da die Abspaltung von KI gegenüber KCl bevorzugt ist und SEM-Iodide ebenfalls häufig in der Darstellung von SEM-Benzylkomplexen mit KCH_2Ph verwendet werden.^{17,21} Hierzu wurde das $[\text{YI}_3(\text{thf})_{3.5}]$ anhand einer in der Literatur bereits beschriebenen Synthese aus metallischem Yttrium und Iod in THF hergestellt.¹⁷ Es sei zudem erwähnt, dass mehrere während dieser Arbeit und in der eigenen Diplomarbeit untersuchten Reaktionen von $[\text{LnCl}_3(\text{L})_n]$ (Ln = Sc, Y, La) mit BzK unselektiv verliefen und meist zu unlöslichen Produkten führten.



Schema 4: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**38** und **39**).

Die Reaktion verläuft mit guter Selektivität. Nach Filtration und Waschen mit Hexan wurden die Komplexe als gelbe Feststoffe erhalten, die schlecht in Hexan, aber gut in Et_2O und Benzol löslich sind. Im Vergleich zu den Phenylkomplexen weisen die Benzylkomplexe zwar eine höhere thermische Stabilität auf, allerdings zersetzen sich diese ebenfalls nach einem Tag bei Raumtemperatur.

Die Reaktion mit dem $\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ -Liganden verlief mit mäßiger Selektivität und eine Aufreinigung des Produkts gelang in diesem Fall nicht.

Die Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) liegen mit $\delta_{\text{P}} = 8.7$ (**38**) und 8.0 (**39**) ppm in einem ähnlichen Bereich, wie für analoge Alkyl- oder Phenyl-CpPN-Komplexe beobachtet wurde.

Neben den bereits erläuterten Merkmalen des CpPN-Liganden weisen im ^1H -NMR-Spektrum die beiden diastereotopen $\text{Y-CH}_2\text{Ph}$ -Protonen Signale bei $\delta_{\text{H}} = 1.41$ und 1.78 ppm (**38**) sowie 1.53 und 1.89 ppm (**39**) auf. Diese spalten wegen der zusätzlichen Kopplung zum Yttrium in jeweils zwei Dubletts von Dubletts ($^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{HY}} \approx 2.6$ Hz) auf (zum Vergleich: $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ weist ein Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 1.75$ ppm ($^2J_{\text{HY}} = 2.1$ Hz) auf). Im aromatischen Bereich ($\delta_{\text{H}} = 7.23\text{--}6.76$ ppm) sind drei Signale für die *o*-, *m*- und *p*-Protonen der Benzylgruppen zu sehen.

Wie in der Einleitung erwähnt, zeigen die Metalle mit größeren Ionenradien wie Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym in den Kristallstrukturen der $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ -Verbindungen eine Stabilisierung durch drei η^2 -Koordinationen des Benzylrestes ($\text{Ln} \cdots \text{C}_{\text{ipso}}$ -Kontakt). Samarium, als mittelgroßes SEM, zeigt dagegen nur eine η^2 -Koordination, während die SEM mit kleineren Ionenradien wie Scandium, Lutetium,

Yttrium, Erbium, Dysprosium und Gadolinium drei reine η^1 -Koordinationen zeigen.^{16–18,20–22} Obwohl in Bezug auf die Verbindungen **38** und **39** der Versuch, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, fehlgeschlagen ist, können die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren Indizien bezüglich einer solchen Koordination liefern.³⁸ Solche Indizien sind beispielsweise die Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, so zeigt etwa der $[\text{La}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ -Komplex im aromatischen Bereich Signale zwischen 6.14 und 6.78 ppm. In den Komplexen **38** und **39** (s. o.) oder im $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ ($\delta_{\text{H}} = 6.57\text{--}7.07$ ppm) werden jedoch Signale im tieferen Feld beobachtet. Auch die Kopplungen der diastereotopen Methylen-Protonen in **38** und **39** mit $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz weisen auf eine η^1 -Koordination hin, da diese im Fall einer größeren Haptizität, bzw. eines höheren sp^2 -Charakters des betreffenden Kohlenstoffatoms kleiner wären.

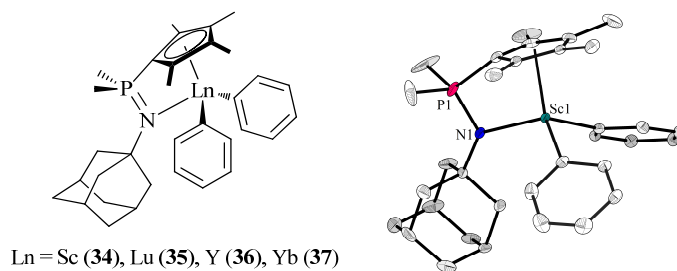
In den ^{13}C -NMR-Spektren werden außer den Ligand-Signalen und den Phenyl-Kohlenstoffsignalen im aromatischen Bereich für die Y-CH₂-Gruppen ein Dublett bei $\delta_{\text{C}} = 49.2$ ppm ($^1J_{\text{CY}} = 32.5$ Hz) für **38** und 50.9 ppm ($^1J_{\text{CY}} = 34.1$ Hz) für **39** beobachtet (zum Vergleich: bei $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ wird dieses Signal bei 52.7 ppm ($^1J_{\text{CY}} = 31.3$ Hz) beobachtet).

Obwohl in den ^{31}P -NMR-Spektren nur jeweils ein Signal detektiert wurde und sich die Verbindungen zweifelsfrei NMR-spektroskopisch charakterisieren ließen, sind in den ^1H -NMR-Spektren noch einige Verunreinigungen zu erkennen. Für eine vollständige Charakterisierung mangelt es zudem noch an einer Kristallstrukturanalyse und zufriedenstellenden Elementaranalysen.

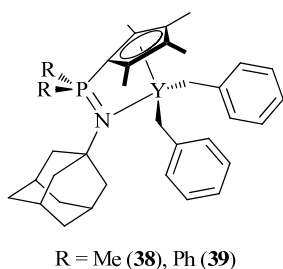
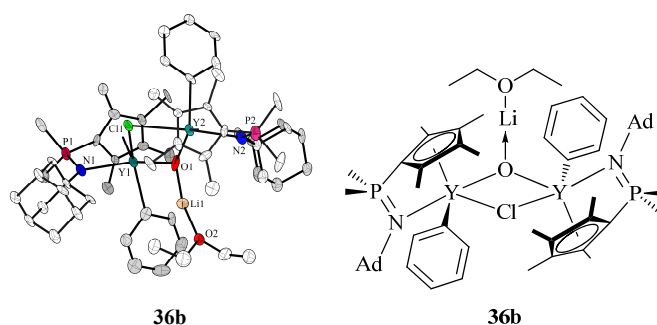
Eine andere Synthesestrategie für die Darstellung der Benzylkomplexe, welche in Betracht gezogen werden kann, stellt die Toluoleliminierungsroute aus $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ und dem protonierten Liganden dar.

4.5 Zusammenfassung

Phenylkomplexe von SEM stellen reaktive Verbindungen dar, deren Isolierung und Charakterisierung auf Grund der anspruchsvollen Synthese und der schwierigen Handhabung bisher nur wenig Erwähnung in der Literatur findet. In diesem Kapitel ist die Übertragung der etablierten *in situ*-Methode zur Darstellung von SEM-Alkylkomplexen aus Ligand und SEM-chloriden mit drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ auf Phenylkomplexe durch die Verwendung von PhLi gelungen. Auf diese Weise wurde eine selektive und einfache Methode entwickelt, um direkt zu hochreaktiven CpPN-SEM-Phenylkomplexen zu gelangen und gleichzeitig die Isolierung der schwierig handhabbaren homoleptischen SEM-Phenyle zu vermeiden. Durch die Verwendung dieser Eintopfsynthese konnten die neuen CpPN-Phenylkomplexe des Scandiums **34**, Lutetiums **35**, Yttriums **36** und Ytterbiums **37** dargestellt werden. Ihre Synthese wurde ausgearbeitet und die Verbindungen durch IR- und NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und im Falle der Verbindungen **34**, und **35** durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die NMR-Spektren zeigen eine starke Tieffeldverschiebung der *ortho*-Protonen (etwa 8 ppm), was ein charakteristisches Merkmal von SEM gebundenen Phenylgruppen ist. Die NMR-Spektren des paramagnetischen Ytterbium-Komplexes wiesen eine ähnliche Verschiebung der Ligandsignale wie bei dem entsprechenden Alkylkomplex auf. Die Signale der beiden Phenylreste sind stark hochfeldverschoben und erscheinen bei $\delta_{\text{H}} = -22$, -15 und -68 ppm. Die Länge der $\text{Ln}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bindungen liegen in dem gleichen Bereich wie in den homoleptischen Phenyl-Komplexen (z. B. für den Sc-Komplex **35** bei 2.266(2) und 2.252(2) Å).



Ein oxo-verbrückter Yttrium-Komplex **36b** ist durch Reaktion von Komplex **36** mit Spuren von Wasser entstanden und konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.



In Analogie zu den Phenylkomplexen wurden zwei Yttrium-CpPN-Benzylkomplexe **38** und **39** mit verschiedenen CpPN-Liganden dargestellt und vollständig charakterisiert. Die NMR-Spektren weisen auf eine η^1 -Koordination der Benzylreste hin.

4.6 Literaturverzeichnis

- (1) Ein umfassendes Review zu homoleptischen SEM-Komplexen, die σ -Bindungen enthalten: M. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194-6259.
- (2) a) F. A. Hart, M. S. Saran, *Chem. Commun.* **1968**, 1614-1614. b) F. A. Hart, A. G. Massey, M. S. Saran *J. Organometal. Chem.* **1970**, *21*, 147-154.
- (3) a) L. N. Bochkarev, T. A. Stepantseva, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Organometallics* **1995**, *14*, 2127-2129; b) L. N. Bochkarev, T. A. Zheleznova, A. V. Safronova, M. S. Drozdov, S. F. Zhiltsov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, S. Y. Khorshev, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 165-168; c) T. A. Zheleznova, L. N. Bochkarev, A. V. Safronova, S. F. Zhiltsov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 784-787.
- (4) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, *Organometallics* **2003**, *22*, 1349-1352.
- (5) M. A. Putzer, G. P. Bartholomew, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1777-1778.
- (6) P. M. Zeimentz, J. Okuda, *Organometallics* **2007**, *26*, 6388-6396.
- (7) D. P. Long, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12453-12454.
- (8) L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8068-8073.
- (9) a) A. L. Wayda, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1984**, *3*, 939-941; b) A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1440-1444.
- (10) M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79-86.
- (11) a) J. Sundermeyer, A. R. Petrov, O. Thomas, WO 2009067999, **2009**; b) A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1212-1218; c) A. R. Petrov, O. Thomas, K. Harms, K. A. Rufanov, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2738-2746; d) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**; e) O. Thomas, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**; f) O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (12) O. Thomas, J. Sundermeyer, *Patent in Arbeit*.
- (13) E. Ihara, Y. Adachi, H. Yasuda, H. Hashimoto, N. Kanehisa, Y. Kai, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 147-157.
- (14) a) M. A. Putzer, J. S. Rogers, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8112-8113; b) J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8630-8633; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8502-8505; c) M. D. Fryzuk, L. Jafarpour, F. M. Kerton, J. B. Love, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1387-1396; d) M. D. Fryzuk, G. R. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1003-1012; e) A. A. Trifonov, D. M. Lyubov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, H. Schumann, S. Mühle, M. Hummert, M. N. Bochkarev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 747-756.
- (15) a) N. S. Hillesheim, M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1776-1782; b) M. D. Rausch, D. F. Foust, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 241-248; c) S. Barroso, J. Cui, J. M. Carretas, A. Cruz, I. C. Santos, M. T. Duarte, J. P. Telo, N. Marques, A. M. Martins, *Organometallics* **2009**, *28*, 3449-3458; d) M. Booij, N. H. Kiers, A. Meetsma, J. H. Teuben,

- W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, *8*, 2454-2461; e) K. C. Hultzs, F. Hampel, T. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2601-2612.
- (16) N. Meyer, P. W. Roesky, S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, K. Saliu, J. Takats, *Organometallics* **2008**, *27*, 1501-1505.
- (17) D. P. Mills, O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, 4547-4555.
- (18) S. Harder, C. Ruspig, N. N. Bhriain, F. Berkermann, M. Schürmann, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2008**, *63b*, 267.
- (19) a) N. N. Chigir, I. S. Guzman, O. K. Sharaev, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1982**, *263*, 375; b) I. S. Guzman, N. N. Chigir, O. K. Sharaev, G. N. Bondarenko, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, *249*, 860.
- (20) C. Döring, R. Kempe, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, *223*, 397.
- (21) A. J. Wooles, D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 500-510.
- (22) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3454-3462.
- (23) K. H. Thiele, K. Unverhau, M. Geitner, K. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 175-179.
- (24) C. T. Carver, M. J. Monreal, P. L. Diaconescu, *Organometallics* **2008**, *27*, 363-370.
- (25) L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C6-C9.
- (26) a) S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 373-379; b) W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167-2179.
- (27) Repräsentative Beispiele: a) C. Döring, W. P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4255-4264; b) S. Bambirra, F. Perazzolo, S. J. Boot, T. J. J. Sciarone, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 704-712; c) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5339-5346; d) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, m2891; e) C. Döring, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2853-2860; f) N. Meyer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2171-2174; g) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2009**, *28*, 719-726.
- (28) N. S. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (29) Repräsentative Beispiele: a) J. Hitzbleck, K. Beckerle, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4702-4707; b) P. G. Hayes, W. E. Piers, L. W. M. Lee, L. K. Knight, M. Parvez, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Organometallics* **2001**, *20*, 2533-2544; c) L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, *18*, 2947-2949; d) A. G. Trambitas, T. K. Panda, J. Jenter, P. W. Roesky, C. Daniliuc, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2435-2446; e) Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Hong, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5715-5722; f) A. G. Avent, F. G. N. Cloke, B. R. Elvidge, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1083-1096; g) L. T. J. Evans, M. P. Coles, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1114-1125.
- (30) Repräsentative Beispiele: a) S. Bambirra, M. J. R. Brandsma, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2000**, *19*, 3197-3204; b) A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1913-1919.
- (31) a) X. Li, M. Nishiura, K. Mori, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2007**, 4137-4139; b) L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642-2645; c) F. Jaroschik, T. Shima,

- X. Li, K. Mori, L. Ricard, X.-F. Le Goff, F. Nief, Z. Hou, *Organometallics* **2007**, *26*, 5654-5660; d) T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2011**, *30*, 2513-2524; e) L. Wang, D. Cui, Z. Hou, W. Li, Y. Li, *Organometallics* **2011**, *30*, 760-767.
- (32) a) W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167-2179; b) J. Oyamada, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10908-10911; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10720-10723.
- (33) Repräsentative Beispiele: a) M. Adam, G. Massarweh, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, C33-C37; b) Z. Xie, Z. Liu, K. Chui, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 78-82; c) S. Demir, S. E. Lorenz, M. Fang, F. Furche, G. Meyer, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11151-11158; d) W. J. Evans, D. B. Rego, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10790-10798; e) G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. C. Junk, A. Philosofo, P. A. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 201-210; f) W. J. Evans, B. L. Davis, G. W. Nyce, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 89-95; g) H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C49-C52.
- (34) Repräsentative Beispiele: a) L. Cheng, Y. Feng, S. Wang, W. Luo, W. Yao, Z. Yu, X. Xi, Z. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1770-1777; b) F. Han, J. Zhang, Y. Han, Z. Zhang, Z. Chen, L. Weng, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1774-1781; c) S. N. Ringelberg, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 1759-1765.
- (35) W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4308-4309.
- (36) S. N. Ringelberg, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 1759-1765.
- (37) H. Schumann, A. Heim, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Organometallics* **2002**, *22*, 118-128.
- (38) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.

5 SEM-AMIDOKOMPLEXE UND HYDROAMINIERUNGSKATALYSE

5.1 Inhaltsverzeichnis

5	SEM-AMIDOKOMPLEXE UND HYDROAMINIERUNGSKATALYSE.....	107
5.1	Inhaltsverzeichnis.....	107
5.2	Einleitung.....	109
5.2.1	Homoleptische Seltenerdmetall-Amide	109
5.2.2	Die Amineliminierungsroute	110
5.2.3	Aminolyse von Seltenerdmetallkomplexen	111
5.2.4	Seltenerdmetall-Imidokomplexe	112
5.2.5	Hydroaminierung.....	113
5.3	Aufgabenstellung.....	116
5.4	Ergebnisse und Diskussion.....	117
5.4.1	Amineliminierung	117
	Darstellung und Charakterisierung der CpPN-Amidokomplexe.....	117
	Darstellung und Charakterisierung der NPN-Amidokomplexe	119
5.4.2	Reaktivität von CpPN-Alkylkomplexen gegenüber Aminen.....	123
	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylamin	123
	Umsetzung mit Diethylamin.....	124
	Umsetzung mit Di- <i>iso</i> -propylamin.....	126
5.4.3	Versuche zur Darstellung einer Imidospezies.....	131
5.4.4	Katalytische Hydroaminierungs-/Zyklisierungs-Reaktionen	132
	Mechanistische Überlegungen	134
5.5	Zusammenfassung	139
5.6	Literaturverzeichnis.....	141

5 SEM-AMIDOKOMPLEXE UND HYDROAMINIERUNGSKATALYSE

5.2 Einleitung

5.2.1 Homoleptische Seltenerdmetall-Amide

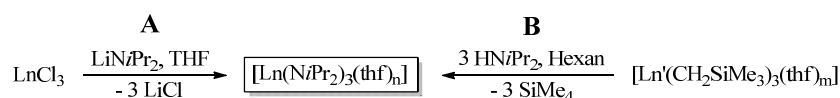
Amide¹ wie Alkoxide der Seltenerdmetalle (SEM, Ln) sind i. d. R. thermisch stabile und sublimierbare Verbindungen, wohingegen die Alkylderivate (Kapitel 3.2.1) meist thermisch instabil sind. Allgemein ist die Ln–N(Amid)-Bindung schwächer als die Ln–O(Alkoxid)-Bindung und, abhängig von den Substituenten am Stickstoffatom, in ihrer Reaktivität sogar vergleichbar mit der Ln–C(Alkyl)-Bindung.² Gleichzeitig besitzen die SEM-Amido-Komplexe neben der guten Reaktivität eine gute Löslichkeit in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln. Diese Eigenschaften ergeben weitreichende Konsequenzen für die synthetischen Anwendungen.

Im Gegensatz zu den Alkoxiden bieten Amide eine größere sterische und strukturelle Flexibilität, da sie zwei Substituenten in α -Position zu dem Lanthanoidmetall besitzen. Dadurch werden leichter monomere Komplexe erhalten. Hinzu kommt, dass die Tendenz zur Bildung amido-verbrückter Spezies geringer ist. So sind „kleine Cluster“ wie sie in den Alkoxiden existieren, z. B. mit $\text{O}^i\text{Pr}^{3,4}$ und O^iBu ,⁵ bei Amiden noch nicht bekannt. Da in dieser Einleitung nicht näher auf die SEM-Alkoxy- und -Aryloxy-Verbindungen eingegangen werden soll, wird an dieser Stelle auf die umfangreichen Übersichtsartikel von MEHROTRA *et al.*⁶ und BOYLE *et al.*⁷ verwiesen.

Die am meisten untersuchten Liganden der SEM-Amide sind die *Bis*(trimethylsilyl)-Amide. Die homoleptischen Verbindungen vom Typ $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ können für alle SEM synthetisiert werden.^{8,9} Ihre Isolierung und Reinigung erfolgt durch eine einfache Vakuum-Sublimation. Sie sind darüber hinaus sehr attraktiv, da sie eine hohe Löslichkeit in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln besitzen, was eine homogene Reaktionsführung erlaubt. Durch die Möglichkeit, das entstandene Amin (Sdp. von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$: 125 °C) und das Lösungsmittel im Vakuum abzudampfen, kann die Synthese als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Die $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Verbindungen werden sehr häufig als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Organolantanoid-Komplexen verwendet. Der limitierende Faktor dieser spezifischen Amineliminierungs-Route ist der große sterische Anspruch des $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Liganden. Aufgrund dessen besitzen die SEM-Ausgangsverbindungen eine eingeschränkte Reaktivität gegenüber Liganden mit niedriger Protonenacidität oder aber Liganden mit ähnlich großem sterischen Anspruch, wie etwa $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$,¹⁰ $\text{HOC}(t\text{Bu})_3$ ¹¹ oder hoch substituierten Phosphanen.¹² Um solche sterisch unterdrückten Ligandaustauschreaktionen zu überwinden, hat die Gruppe um ANWANDER einen alternativen Silylamidpräkursor vorgestellt: $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_n]$, der für alle SEM (Ln = Sc: n = 1; Ln = Y, La, Ce–Lu: n = 2) in hoher Ausbeute hergestellt werden kann.¹³ Der *Bis*(dimethylsilylamid)-

Ligand $[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ ist nicht nur wegen des geringeren sterischen Anspruchs attraktiv, sondern auch wegen einer niedrigeren Silylamidbasizität, leichter Aufarbeitung (Sdp. $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$: 93–99 °C) und der Anwesenheit eines exzellenten spektroskopischen Markers („Si–H“).

Es gibt nur wenige weitere gut charakterisierte Amide. Erwähnt werden sollen die $[\text{Ln}(\text{N}i\text{Pr}_2)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}$: $n = 0$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$: $n = 1$),¹⁴ die aus den SEM-Chloriden mit $\text{LiN}i\text{Pr}_2$ in THF hergestellt werden können (Schema 1, **A**). Jedoch ist deren Verwendung in der Synthese etwas schwieriger, da diese leichter *At*-Komplexe bilden, wie etwa $[\text{LiLn}(\text{N}i\text{Pr}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La},^{15} \text{Nd}^{16}$), gleichzeitig zeigen sie eine geringere thermische Stabilität (Zersetzung bei 100 °C im Feinvakuum).¹⁶ Die *At*-Komplexe können ebenfalls gezielt synthetisiert werden, wie am Beispiel von Y, Yb und La gezeigt wurde.¹⁷ Eine Synthese zu den Verbindungen $[\text{Ln}(\text{N}i\text{Pr}_2)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}$: $n = 1$; $\text{Ln} = \text{Y}$: $n = 2$) mit hohen Ausbeuten unter Vermeidung der Bildung von *At*-Komplexen geht von den Silylmethaniden $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ und $\text{HN}i\text{Pr}_2$ aus (Schema 1, **B**).¹⁸



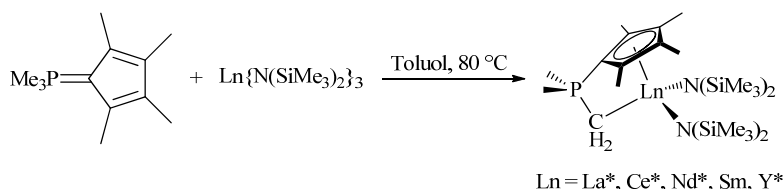
Schema 1: Darstellung der SEM-*tris*-Di-*iso*-propylamide über Salz-¹⁴ **A** und Alkaneliminierung **B**.¹⁸

5.2.2 Die Amineliminierungsroute

Eine der drei gängigsten Methoden zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-(CG)-Komplexen ist die Amineliminierungsroute. Aufgrund ihrer großen Ionenradien werden bei den SEM meist die stabilen, hoch rein isolierbaren $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Verbindungen eingesetzt. Ihre Vorteile der homogenen Reaktionsführung sowie der leichten Aufarbeitung der Komplexe wurden bereits in Kapitel 5.2.1 erläutert.^{19,20} Dies steht im Gegensatz zu den prominenten $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ - und $\text{M}(\text{NEt}_2)_4$ -Verbindungen der Gruppe 4, die als Ausgangsmaterialien für CG-Komplexe Verwendung finden.^{21,22} Für die Darstellung von CpSiN-CG-Komplexen zeigte sich, dass die Amineliminierung auf die Umsetzung mit CH-aciden CpSiN-Liganden mit einem nicht zu großen sterischen Anspruch limitiert ist, da die $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Verbindungen durch ihre abschirmenden Liganden eine verminderte Reaktivität aufweisen. Es gibt nur wenige synthetisierte und charakterisierte $[\{\text{CpSiN}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ -Komplexe. Über die Amineliminierung wurden die Verbindungen $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Si}^\text{Me}\text{N}^\text{tBu}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ für $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Lu}^{19}$ und Y^{20} dargestellt. Der einzige weitere uns bekannte $[\{\text{CpSiN}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ -Komplex ist $[\{(3\text{-pyrrolidinyl-1-}\eta^5\text{-indenyl})\text{-Me}_2\text{SiN}^\text{tBu}\}\text{Lu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, welcher jedoch aus dem analogen Chlorokomplex mit $\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ unter Salzeliminierung hergestellt wurde.²³

In der eigenen Diplomarbeit erwies sich die Amineliminierungsroute als eine gute Methode um CpPN-Komplexe des Lanthans, welches den größten Ionenradius unter den SEM besitzt, darzustellen. Während die Syntheseroute über die Alkaneliminierung unselektiv verlief, wurde im Vergleich dazu die Strategie über Amineliminierung betrachtet. Durch Reaktion von $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ mit $\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Me}\text{N}^\text{Ad}\}\text{H}$ konnte der Komplex $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{P}^\text{Me}\text{N}^\text{Ad}\}\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ isoliert und strukturell charakterisiert werden. Für die analoge Umsetzung mit Samarium und Yttrium wurde kein selektives Ergebnis beobachtet.²⁴

HILLESHEIM synthetisierte im Rahmen ihrer Promotion im eigenen Arbeitskreis hochselektiv CpPC-SEM-CG-Komplexe über die Amineliminierungsroute. In Schema 2 sind einige Beispiele gezeigt.²⁵



Schema 2: Beispiele der von HILLESHEIM dargestellten CpPC-SEM-CG-Komplexe (*kristallografisch charakterisiert).²⁵

Die Amineliminierung ist eine häufig verwendete Methode für die Darstellung von SEM-Komplexen (Kapitel 1.2.4). Im eigenen Arbeitskreis wurden durch LINDER ebenfalls unterschiedliche Komplexe ausgehend von $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Ausgangsverbindungen synthetisiert.²⁶ Einige Beispiele sind in Abb. 1 gezeigt.

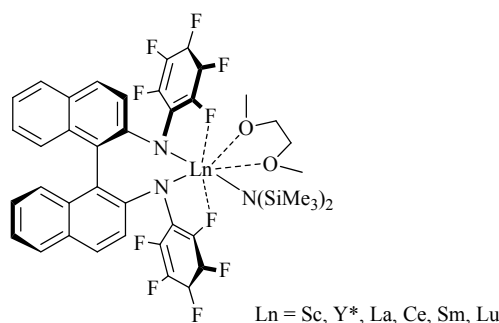
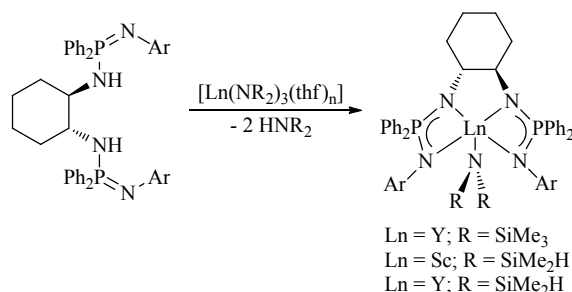


Abb. 1: Einige Beispiele der von LINDER dargestellten SEM-Komplexe (*kristallografisch charakterisiert).²⁶

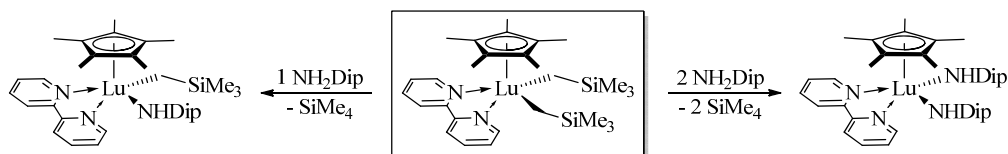
Die von den Arbeitsgruppen um HILL dargestellten NPN-Komplexe wurden ebenfalls aus den $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ - oder den $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3$ -Präkursoren hergestellt (Schema 3).²⁷



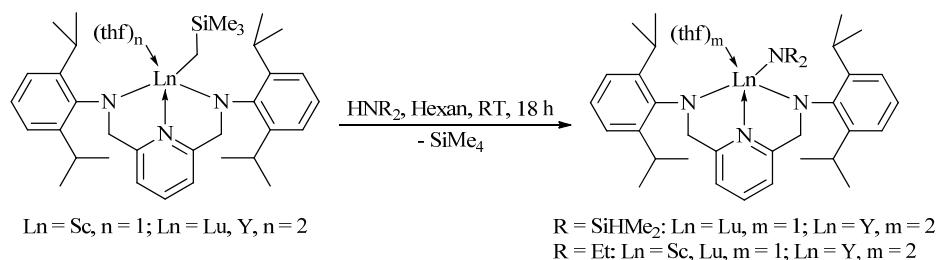
Schema 3: NPN-SEM-Komplexe durch Amineliminierung von der Gruppe um HILL.²⁷

5.2.3 Aminolyse von Seltenerdmetallkomplexen

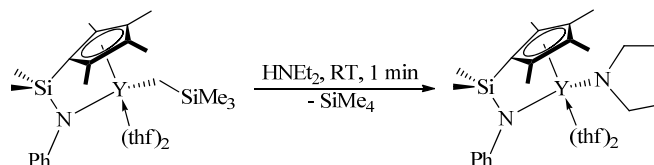
Wie das Beispiel der Darstellung der SEM-*tris*-Di-*iso*-propylamido-Verbindungen durch Aminolyse der Alkylkomplexe (Schema 1) zeigt können SEM-Alkylkomplexe durch Amine in die Amide überführt werden. Einige Beispiele aus der Literatur²⁸ sollen im Folgenden erläutert werden. So zeigte CAMERON *et al.* den Austausch einer bzw. zweier CH_2SiMe_3 -Gruppen durch Amidoliganden über Aminolyse, um gemischte Alkyl-Amido-Komplexe oder *Bis*(Amido)-Komplexe darzustellen (Schema 4).²⁹

Schema 4: Partielle und vollständige Aminolyse von SEM-Alkyl-Komplexen (Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl).²⁹

Die Mitarbeiter um ANWANDER stellten 2003 eine Reihe von CH_2SiMe_3 -Diamido-Chelatkomplexen des Yttriums, Scandiums und Lutetiums vor, die durch die Umsetzung mit Aminen (HNEt_2 und $\text{HN}i\text{Pr}_2$) unter Eliminierung von SiMe_4 in die entsprechenden Triamido-Komplexe umgewandelt wurden (Schema 5). Die Scandium-Komplexe waren in der Lage, die Polymerisation von Methylmethacrylat zu katalysieren.¹⁸

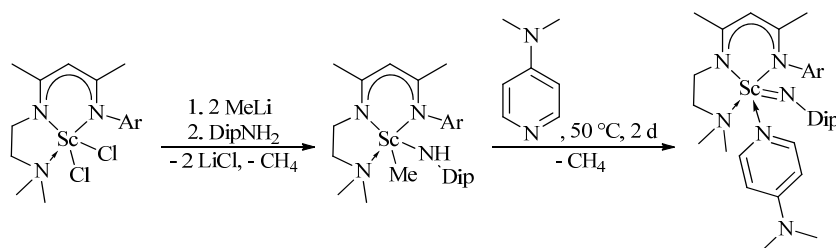
Schema 5: Aminolyse von Diamido-Chelat-Alkylkomplexen durch ANWANDER und Mitarbeiter.¹⁸

Amido-funktionalisierte CpSiN-CG-SEM -Komplexe sind eher eine Seltenheit in der Literatur. Außer den bereits erwähnten $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Komplexen (Kapitel 5.2.2) gibt es zwei weitere $\text{CG-CpSiN-SEM-Amide}$. Diese wurden von der Arbeitsgruppe um HOU aus $[\{\text{Cp}^\# \text{Si}^\text{Me} \text{N}^\text{Ph}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ und HNEt_2 (Schema 6) bzw. $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ synthetisiert und strukturell charakterisiert.³⁰

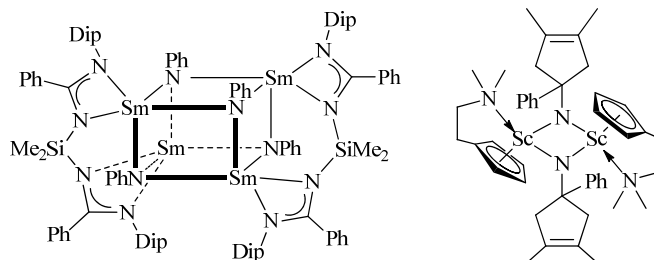
Schema 6: Darstellung eines CpSiN-NEt_2 -Komplexes durch die Arbeitsgruppe um HOU.³⁰

5.2.4 Seltenerdmetall-Imidokomplexe

Imidokomplexe von SEM sind bisher nur wenig erforscht worden. Der bisher einzige bekannte terminale Imidokomplex wurde 2010 von der Gruppe um CHEN publiziert.³¹ Dieser Scandium-Imidokomplex, der einen dreizähligen Stickstoff-Chelatliganden trägt und von DMAP (4-*N,N*-Dimethylaminopyridin) stabilisiert wird, hat laut der Kristallstrukturanalyse eine extrem kleine $\text{Sc}=\text{N}$ -Bindungslänge und einen fast linearen $\text{Sc}=\text{N}-\text{C}$ -Winkel. Die Synthese des Imidokomplexes erfolgt durch Salzeliminierung des lithiierten Chelatliganden mit $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ zum Scandiumdichloro-Komplex, welcher *in situ* mit Methyllithium und anschließend mit 2,6-Di-*iso*-propylphenylamin (DipNH_2) zum Scandium-Amido-Methyl-Komplex umgesetzt wird. Durch Zugabe von DMAP in Toluol und Erwärmen wird im nächsten Schritt mittels Alkaneliminierung der Imidokomplex gebildet (Schema 7). Zurzeit wird die Reaktivität dieses Komplexes untersucht.³²

Schema 7: Synthese des terminalen Scandium-Imido-Komplexes.³¹

Der Grund für die bisher wenigen Beispiele von terminalen Imido-SEM-Verbindungen liegt vor allem an der starken Energiedifferenz zwischen den Orbitalen des Lanthanoids und des Imid-Stickstoffatoms.³³ Die Imido-SEM-Komplexe, die ansonsten isoliert wurden, tragen NR-Funktionalitäten als Kappen oder Brückenliganden. Terminale Imidospezies der SEM gehen, unmittelbar nach deren Bildung, leicht C–H-Aktivierungsreaktionen mit Lösungsmittelmolekülen³⁴ ein, lagern sich in die stabileren, bimetallichen μ^2 -verbrückten Imidokomplexe³⁵ um oder in Imido-Cluster mit μ^2 -,³⁶ μ^3 -³⁷ oder μ^4 -³⁸ verbrückten Imidoliganden. Abb. 2 zeigt zwei Beispiele solcher Verbindungen.

Abb. 2: Beispiele eines μ^3 -Imido-Samariumcuban-Komplexes nach ZHANG und LI (links)^{37e,f} und eines *Bis*(μ^2 -Imido)-Scandium Komplexes nach HESSEN und Mitarbeitern (rechts).^{35b}

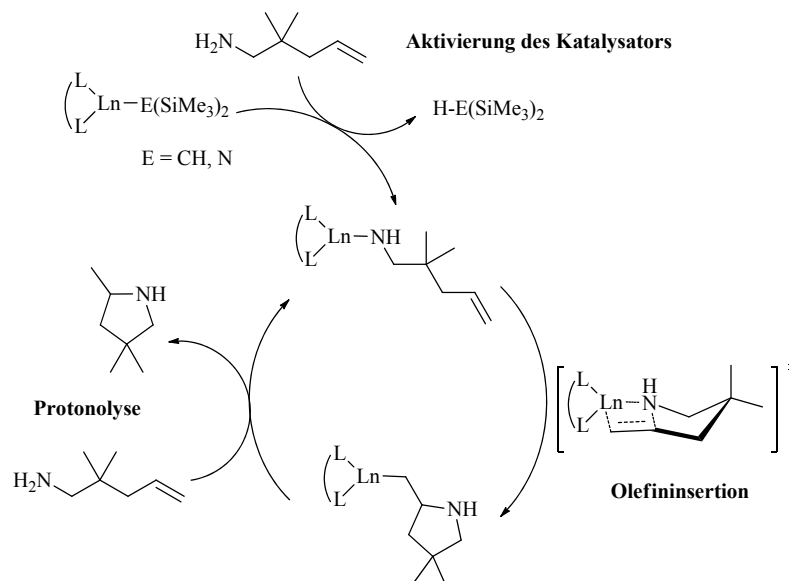
5.2.5 Hydroaminierung

Stickstoff enthaltende Moleküle stellen Schlüsselintermediate auf dem Weg zu physiologisch aktiven Wirkstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Farb- und Kunststoffen sowie Hilfsmitteln in der Textil-, Gummi- und Papierindustrie dar.³⁹ Die bisher angewandten klassischen Methoden⁴⁰ der Aminsynthese haben jedoch gemeinsam, dass sie meist sehr teuer sind. Dies liegt daran, dass die verwendeten Edukte bereits relativ hoch veredelt sind, die Reaktionen eine niedrige Atomeffizienz haben, oder oft hohe Mengen an unerwünschten Nebenprodukten entstehen. Daher besteht sowohl aus synthetischer als auch aus industrieller Sicht ein großes Interesse an einer kostengünstigen Synthese.

Die als Hydroaminierung⁴¹ bezeichnete direkte katalytische Addition einer N–H-Funktion an eine nicht aktivierte ungesättigte C–C-Bindung stellt einen prominenten, hoch atomeffizienten und eleganten Zugangsweg zu höher substituierten stickstoffhaltigen Produkten dar. Vor allem, die intramolekulare Hydroaminierung/Zyklisierung repräsentiert eine effiziente Route für den Zugang zu multifunktionalen N-Heterozyklen für die Konstruktion einer Reihe biologisch aktiver Moleküle und natürlich vorkommender Alkaloide. Ausgehend von einfachen, in großen Mengen verfügbaren Startmaterialien bietet diese Methode einen direkten Zugang zu primären, sekundären und tertiären Aminen (Schema 8, **A**) sowie Enaminen und Iminen (Schema 8, **B**). Abhängig von der Substitution des Olefins können sich das MARKOVNIKOV- oder *anti*-MARKOVNIKOV-Produkt sowie bei unsymmetrisch substituierten Olefinen verschiedene Enantiomere bilden.

wurden diese Halbsandwichkomplexe in der Totalsynthese der Naturstoffe Pyrrolidine Alkaloid (+)-197B und Pyrrolizidine Alkaloid (+)-Xenovenine eingesetzt.^{46j}

Als verbreitetster Mechanismus der intramolekularen Variante der Hydroaminierung durch SEM-Komplexe (Schema 9) wird der Insertions-Mechanismus von MARKS angenommen. In diesem wird zunächst eine Reaktivfunktion am Metallzentrum durch das Substrat verdrängt und damit der Katalysator aktiviert. Im nächsten Schritt kommt es zu einer Anlagerung des Olefins an das Metallzentrum, woraufhin in einem viergliedrigen Übergangszustand die N–C-Bindungsknüpfung durch die Olefininsertion erfolgt. Abschließend findet eine sehr schnelle Protonolyse der resultierenden Ln–C-Bindung statt, in der das Produkt durch ein weiteres Substratmolekül verdrängt wird.^{19,23,46c-m}



Schema 9: Mechanismus der intramolekularen Hydroaminierung nach MARKS.^{19,23,46c-m}

Durch den THORPE-INGOLD-Effekt⁴⁸ sowie den *gem*-Dialkyleffekt⁴⁹ ist die Reaktionsgeschwindigkeit der intramolekulare Hydroaminierung/Zyklisierung stark durch Substituenten an dem Kohlenstoffatom zwischen dem Amin und der Doppelbindung beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich mit zunehmender Größe der Substituenten (z. B. 2 H < 2 Me < 2 Ph) dramatisch.

5.3 Aufgabenstellung

Die Amineliminierungsroute ist eine der bewährtesten Synthesen für die Darstellung von SEM-Amidokomplexen. Die thermisch robusten und sehr rein darstellbaren $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Verbindungen wurden vielfach als Ausgangsverbindungen für diese Syntheseroute verwendet.

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit gelang über die Amineliminierungsroute die Darstellung des ersten CpPN-Lanthan-Komplexes.²⁴ Daher sollte die Route der Amineliminierung untersucht werden, um CpPN- und NPN-SEM-Komplexe insbesondere der frühen, großen und meist schwer handhabbaren SEM (Lanthan bis Samarium) zu erhalten.

Vor allem im Hinblick auf die katalytische Hydroaminierung sollte zudem die Reaktivität der hergestellten CpPN-Alkylkomplexe gegenüber Aminen untersucht werden. Als Modelamine sollten sowohl primäre als auch sekundäre Amine mit unterschiedlichem sterischen Anspruch Verwendung finden.

Die Hydroaminierung stellt einen prominenten, hoch atomeffizienten und eleganten Zugangsweg zu höher substituierten stickstoffhaltigen Produkten dar. Daher sollte die katalytische Aktivität einer Serie von CpPN-*Constrained-Geometry*-Komplexen in der Hydroaminierung untersucht werden.

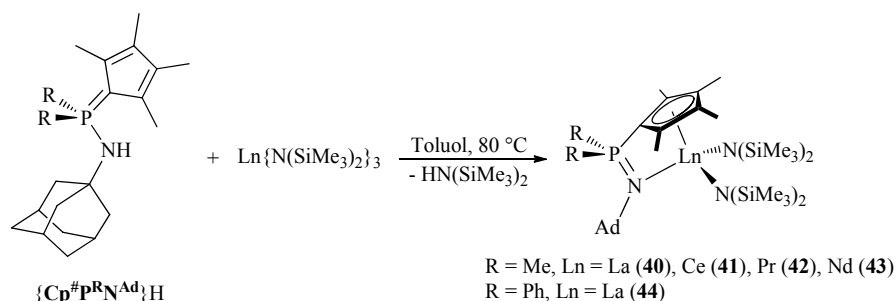
5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Amineliminierung

Wie in der Einleitung erläutert, ist die Amineliminierung eine bewährte Methode um SEM-Komplexe im Allgemeinen und CG-Komplexe im Speziellen herzustellen. Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung von einigen $[(\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ - sowie $[(\text{NPN})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ -Komplexen erläutert.

Darstellung und Charakterisierung der CpPN-Amidokomplexe

Schema 10 zeigt die Umsetzung des Liganden $\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{H}$ (mit $\text{R} = \text{Me}$ und Ph) mit $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Präkursoren. Der Ligand und die SEM-Amide wurden in Toluol gelöst und die Lösung auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die benötigte Reaktionszeit stieg mit kleinerem Ionenradius des Zentralmetalles. So war die Reaktion mit dem größten SEM Lanthan bereits nach 16 Stunden abgeschlossen, wobei die Reaktion mit Cer zwei Tage benötigte. Dies hat zweierlei Gründe. Der erste Grund ist der sterische Aspekt: Je kleiner das SEM-Ion ist, umso schwieriger ist es, nach einem Koordinations-Eliminierungs-Mechanismus einen sterisch anspruchsvollen $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Liganden gegen einen ebenfalls sterisch anspruchsvollen CpPN-Liganden auszutauschen. Der zweite Grund ist ein elektronischer Effekt: Die $\text{Ln}-\text{N}$ -Bindungen der kleineren SEM besitzen eine ionische Bindung mit einem höheren kovalenten Anteil und sind deshalb weniger basisch gegenüber den CpPN-Liganden, als die Amide der großen SEM.



Schema 10: Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**40–43**) und $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**44**).

Die Reaktionen verliefen im Falle von Lanthan, Cer und Praseodym hochselektiv und quantitativ zu den gewünschten Produkten. Die Reaktion mit Neodym zeigte bereits die Entstehung von zwei in geringer Menge vorhandenen Nebenprodukten, jedoch konnte nach der Aufarbeitung ein reines Produkt isoliert werden. Eine Reaktion mit Samarium als Zentralmetall verlief bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 18 Stunden stark unselektiv, wobei der Ligand vollständig umgesetzt wurde. Bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ verlief die Reaktion nach 18 Stunden zwar, mit nur drei entstandenen paramagnetischen Produkten, selektiver ab, jedoch war eine Isolierung eines Hauptproduktes, wegen der guten Löslichkeit der Produkte durch die $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Liganden, nicht erfolgreich. Reaktionen von $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $\{\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{H}$ -Liganden verliefen ebenfalls unselektiv.

Durch Entfernung des Lösungsmittels sowie des freigewordenen Amins und anschließende Reinigung durch Waschen mit Pentan war die Isolierung der Produkte $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ für $\text{Ln} = \text{La}$ (**40**),²⁴ Ce (**41**), Pr (**42**) und Nd (**43**) und $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **44** erfolgreich. Die Ausbeuten variierten zwischen 25 und 90%. Die Verbindungen sind luft- und hydrolyseempfindlich und

haben, wie bei den analogen Alkylkomplexen mit diesem Liganden, die Farben der SEM-Ionen (Lanthan-Komplex **40**: farblos, Cer: beige, Praseodym: grün und Neodym: blau). Der Lanthan-Komplex **44** ist orange. Die Verbindungen sind mäßig löslich in Hexan und Pentan, aber gut löslich in Benzol, Toluol und THF.

Die Reaktion von $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ mit dem sterisch anspruchsvolleren $\{\text{Cp}^{\text{TMPPhN}^{\text{Ad}}}\text{H}\}$ -Liganden wurde mehrmals während der eigenen Diplomarbeit²⁴ und im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die harschen Bedingungen, die, wegen des hohen sterischen Anspruches, für die Reaktion nötig sind, führen zu der Bildung von Nebenprodukten. Obwohl eine Charakterisierung im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum möglich war, gelang die Isolierung des gewünschten Produkts in reiner Form nicht. Versuche der Reaktion von $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $\{\text{Cp}^{\text{HPhN}^{\text{Dip}}}\text{H}\}$ -Liganden verliefen unselektiv.

Die ^{31}P -NMR-Signale (121.5 MHz, C_6D_6) erstrecken sich je nach Zentralmetall, aufgrund der unterschiedlichen paramagnetischen Eigenschaften der Ln^{3+} -Ionen, über einen weiten Bereich im Spektrum. Tabelle 1 zeigt die ^{31}P -NMR-Signale der $\text{CpPN}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexe sowie zum Vergleich die der CpPN -Alkyl-Komplexe (Kapitel 3.4.2). Die diamagnetischen Lanthan-Komplexe zeigen ein Signal bei 7.0 (**40**) bzw. 6.7 (**44**) ppm, welche leicht hochfeldverschoben sind im Vergleich mit den diamagnetischen Alkylkomplexen (z. B. Y-Komplex **13** $\delta_{\text{P}} = 9.0$ ppm, nicht in der Tabelle gezeigt). Die Signale der paramagnetischen Amide sind dagegen tieffeldverschoben verglichen mit den Alkylen.

Tabelle 1: ^{31}P -NMR-Signale (ppm) der CpPN -Komplexe **6–8** und **40–44**.

	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{MeN}^{\text{Ad}}}\text{-Amide}$	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{PhN}^{\text{Ad}}}\text{-Amide}$	$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{MeN}^{\text{Ad}}}\text{-Alkyle}$
La	7.0 (40)	6.7 (44)	- ^a
Ce	17.7 (41)	- ^a	-3.9 (8)
Pr	-52.2 (42)	- ^a	-59.0 (7)
Nd	-71.4 (43)	- ^a	-88.3 (6)

^a Nicht dargestellt.

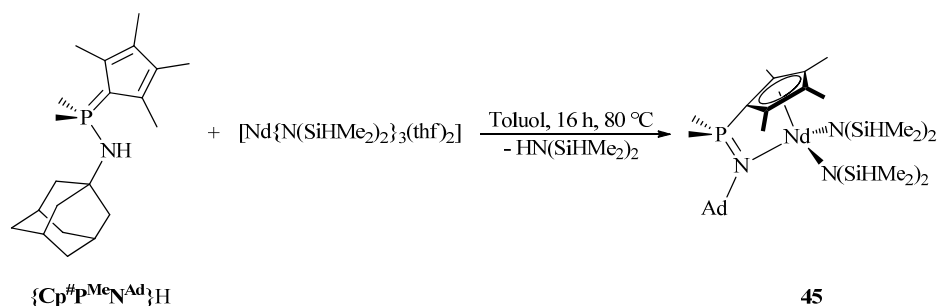
Die ^1H -NMR-Signale der beiden diamagnetischen Lanthan-Komplexe **40** und **44** sind sehr ähnlich zu den NMR-Spektren von anderen diamagnetischen Alkylkomplexen mit den gleichen Ligandsystemen. Die SiMe_3 -Gruppen sind bei beiden Komplexen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektren verbreitert und erscheinen bei $\delta_{\text{H}} \approx 0.4$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} \approx 6.0$ ppm. Der stärkere sterische Anspruch durch den Liganden im Komplex **44** spiegelt sich in den NMR-Spektren wieder. Diese zeigen für die Methylgruppen am Cp-Ring sowohl im ^1H -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum verbreiterte Signale.

Die ^1H -NMR-Spektren der paramagnetischen Komplexe zeigen sehr breite Signale, die eine Aufnahme von 2D-NMR-Experimenten sinnlos machten. Eine Zuordnung der Signale war daher nicht möglich.

In der Literatur sind, im Gegensatz zu den vielen synthetisierten und charakterisierten CpSiN-CG -Komplexen des Scandiums, Yttriums und Lutetiums, deren katalytische Aktivität und Reaktionsverhalten in unterschiedlichen Reaktionen getestet wurde, Komplexe der größeren SEM nur vereinzelt vertreten. Soweit uns bekannt ist, wurde erst 2008 von HOU *et al.* der erste und bis jetzt einzige $\eta^5\text{-}\eta^1$ - CpSiN-CG -Komplex des Lanthans sowie des Praseodyms dargestellt.⁵⁰ Zudem sind keine Cer-Komplexe mit dem klassischen CpSiN -Ligandsystem in der Literatur bekannt. Die einzigen uns bekannten CG-Komplexe des Cers sind der in dieser Arbeit dargestellte $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{MeN}^{\text{Ad}}}\text{-Alkyl-Komplex}$ (Kapitel 3.4.2)⁵¹ sowie der von HILLESHEIM in der eigenen Arbeitsgruppe dargestellte und strukturell charakterisierte $[(\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{CH}_2)\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ -Komplex (Schema 2).²⁵ Dies lässt sich wahrscheinlich auf die starke Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von Cer-Verbindungen zurückführen.

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit konnten Einkristalle der Verbindung **40** erhalten werden. Für eine ausführliche Diskussion der Kristallstruktur soll auf die Diplomarbeit verwiesen werden.²⁴

Der *Bis*(dimethylsilylamid)-Ligand $[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ ist, wie in der Einleitung erwähnt, wegen des geringeren sterischen Anspruchs und einer niedrigeren Silylamidbasizität im Vergleich zum $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Liganden attraktiv. Daher wurde die Reaktion von $[\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_2]$ mit $\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad}\} \text{H}$ in Toluol untersucht (Schema 11). Die Reaktion verläuft aus den genannten Gründen erheblich schneller ab als die Reaktion mit $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$. So ist diese Reaktion bereits nach 16 Stunden bei 80 °C vollständig abgeschlossen, wohingegen der $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Präkursor zwei Tage bei 80 °C für eine vollständige Reaktion benötigt.



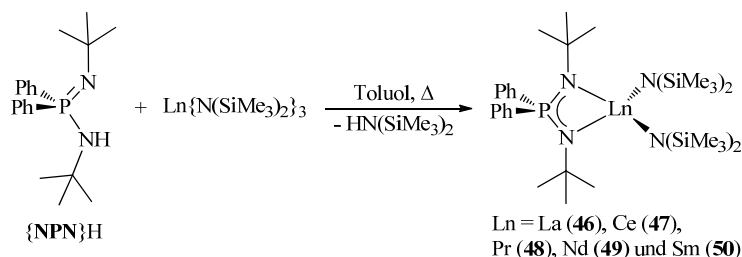
Schema 11: Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ (**45**).

Die Reaktion führt selektiv und quantitativ zu dem gewünschten Produkt. Durch Entfernung des Lösungsmittels sowie des freigewordenen Amins und anschließende Reinigung durch Waschen mit Pentan wurde das Produkt $[(\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ (**45**) mit einer Ausbeute von 58% isoliert. Der blaue Feststoff ist luft- und hydrolyseempfindlich, schwer löslich in Hexan und Pentan aber gut löslich in Toluol, Benzol und THF.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -84.0 ppm beobachtet, welches etwas hochfeldverschoben ist im Vergleich zum analogen Amidokomplex **43** ($\delta_\text{P} = -71.4$ ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt scharfe Signale über den Bereich von -23 bis $+14$ ppm und ist sehr ähnlich zu dem NMR-Spektrum des analogen Alkylkomplexes **15**. Die Adamantyl-Protonen sind hochfeld-, während die Methylgruppen am Phosphor tieffeldverschoben sind. Ein Signal der Methylgruppen am $\text{Cp}^\#$ -Ring ist hochfeld-, das andere tieffeldverschoben. Zusätzlich zu den $\text{Cp}^\#\text{PN}$ -Ligandsignalen zeigen die SiMe_2H -Gruppen zwei scharfe Singulets bei $\delta_\text{H} = 3.71$ und 5.76 ppm. Ein Signal für die SiMe_2H -Protonen konnte nicht genau zugeordnet werden.

Darstellung und Charakterisierung der NPN-Amidokomplexe

Für die Synthese der NPN-Amide wurde ebenfalls die Route der Amineliminierung untersucht. Die Reaktion von $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ und Sm) mit $\{\text{NPN}\} \text{H}$ in Toluol verlief selektiv (Schema 12), wobei die Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten je nach SEM variiert wurden. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die benötigte Reaktionszeit und/oder Reaktionstemperatur stieg, wie bei den $\text{Cp}^\#\text{PN}$ -Amiden, mit kleinerem Ionenradius des Zentralmetalles (die Gründe wurden bereits oben diskutiert). So war die Reaktion mit dem größten SEM Lanthan nach sechs Tagen bei Raumtemperatur abgeschlossen, wobei die Reaktion mit Cer fünf Tage bei 80 °C benötigte.

Schema 12: Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-NPN})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**46–50**).

Nach Entfernung des Lösungsmittels sowie des freigewordenen Amins und Waschen mit Pentan wurden die Komplexe $[(\eta^1:\eta^1\text{-NPN})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ für $\text{Ln} = \text{La}$ (**46**), Ce (**47**), Pr (**48**), Nd (**49**) und Sm (**50**) erfolgreich mit Ausbeuten zwischen 25 und 72% isoliert. Die Verbindungen sind luft- und hydrolyseempfindlich und haben, wie bei den analogen Alkylkomplexen mit diesem Liganden und den $\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad}$ -Amiden, die Farben der SEM-Ionen. Die Verbindungen sind mäßig löslich in Hexan und Pentan, aber gut löslich in Benzol, Toluol und THF.

Tabelle 2 zeigt die ^{31}P -NMR-Signale (121.5 MHz, C_6D_6) der NPN-SEM- $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Komplexe sowie zum Vergleich der $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -SEM- $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ - und der NPN-SEM-Alkyl-Komplexe. Der diamagnetische Lanthan-Komplex **46** zeigt ein Signal bei 15.3 ppm, welches leicht tieffeldverschoben ist im Vergleich zu den diamagnetischen NPN-Alkylen (z. B. Scandium-Komplex **28** $\delta_\text{P} = 12.2$ ppm, nicht in der Tabelle gezeigt). Die paramagnetischen Signale der NPN-Amide sind dagegen hochfeldverschoben verglichen mit den NPN-Alkylen. Hier wird also der umgekehrte Trend beobachtet wie bei den $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -Amiden.

Tabelle 2: ^{31}P -NMR-Signale (ppm) der Komplexe **31**, **32**, **40–43** und **46–50**.

	NPN-Amide	$\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad}$ -Amide	NPN-Alkyle
La	15.3 (46)	7.0 (40)	- ^a
Ce	42.2 (47)	17.7 (41)	- ^a
Pr	-101.6 (48)	-52.2 (42)	- ^a
Nd	-188.2 (49)	-71.4 (43)	-133.8 (32)
Sm	68.9 (50)	- ^a	72.4 (31)

^a Nicht dargestellt.

Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Lanthan-Komplexes **46** ist sehr übersichtlich. Außer den NPN-Ligandsignalen werden die SiMe_3 -Gruppen bei $\delta_\text{H} = 0.49$ bzw. $\delta_\text{C} = 4.8$ ppm beobachtet.

Die Signale der paramagnetischen Komplexe können ebenfalls gut zugeordnet werden. Die Phenylsignale des Liganden sind je nach Abstand zum paramagnetischen Zentrum, mehr (*o*-PhH) oder weniger (*m*-PhH > *p*-PhH) tieffeldverschoben, wobei die Signale der Protonen der *tert*-Butyl- und der SiMe_3 -Gruppen hochfeldverschoben sind. Das Signal der SiMe_3 -Gruppen erscheint in allen NMR-Spektren stark verbreitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Cer-Komplexes **47** in C_6D_6 bei 27 °C ist in Abb. 25 dargestellt.

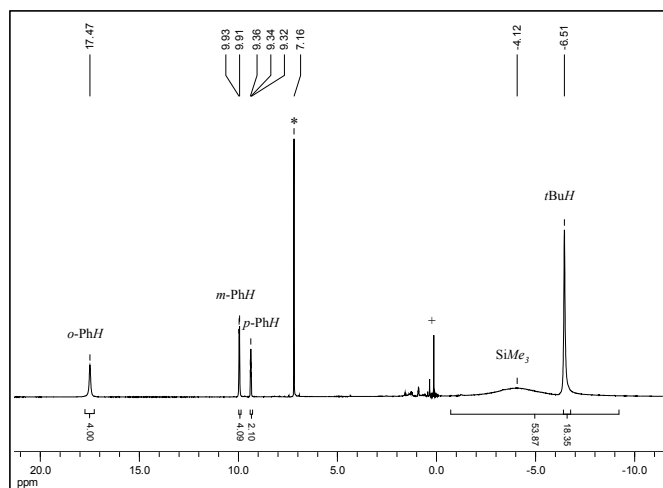


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NPN})\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **47** in C_6D_6 (27 °C, 300.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: + Schliff fett, * Restprotonensignal von C_6D_6 .

Die Reaktion von $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3$ mit $\{\text{NPN}\}\text{H}$ wurde 20 h in Toluol bei 40 °C gerührt. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde ein vollständiger Umsatz des Liganden festgestellt, jedoch verlief die Reaktion mit einer mäßigen Selektivität, da neben dem gewünschten Komplex (81%) eine weitere paramagnetische Spezies entstanden war (19%). Die Entstehung von $[(\text{NPN})_2\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}]$ ist wahrscheinlich, da Neodym einen relativ großen Ionenradius besitzt und die $\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}$ -Gruppen sterisch weniger anspruchsvoll als die $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Liganden sind. Zudem besitzt die zweite Spezies eine sehr ähnliche Verschiebung wie das gewünschte Produkt $[(\text{NPN})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$. Nach der Aufarbeitung wird nur ein breites Signal bei $\delta_{\text{P}} = -223.5$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet und die Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich dem gewünschten Produkt zuordnen, dennoch sind weitere Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen, welche möglicherweise vom Edukt und/oder von $[(\text{NPN})_2\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}]$ stammen. Eine Isolierung des reinen Produkts war nicht möglich.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Lanthankomplexes **46** erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 4 dargestellt.

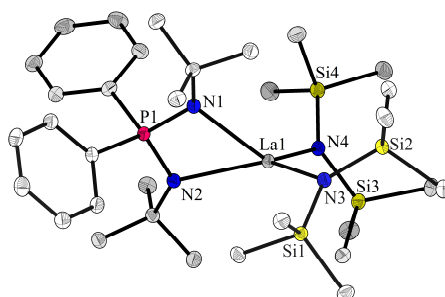


Abb. 4: Molekülstruktur des Lanthankomplexes **46**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der NPN-Lanthan-Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 präsentiert.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) des Lanthancomplexes **46**.

	46		46
La–N1	2.463(2)	N1–P1–N2	100.4(1)
La–N2	2.530(2)	N1–La–N4	126.4(1)
La–N3	2.417(2)	N1–La–N2	56.5(1)
La–N4	2.383(2)	N2–La–N3	173.2(1)
P1–N1	1.617(2)	N3–La–N4	112.5(6)
P1–N2	1.609(2)	N1–La–N3	107.4(1)
		N2–La–N4	106.2(1)

Im festen Zustand nimmt der Komplex eine mononukleare Struktur an, in der, wie in den NPN-Alkylkomplexen (Kapitel 3.4.8), eine chelatartige η^2 -N,N-Koordination des NPN-Liganden gefunden wurde. Das Koordinationspolyeder um das Lanthan besteht aus den zwei Stickstoffatomen des NPN-Liganden und den zwei Stickstoffatomen der Amidoliganden und lässt sich am Besten als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Der Winkel zum NPN-Liganden (N1–La–N2) ist durch die kurze Chelatfunktion sehr klein (56.5(1)°) und die zu den Amidogruppen, aufgrund der sterischen Wechselwirkung, sehr groß (106–173°). Werden die beiden Stickstoffatome der Amidogruppen und das Phosphoratom des NPN-Liganden um das Lanthan betrachtet, kann die Struktur als trigonal planar beschrieben werden. Die Summe der Winkel N3–La–P1 (126.9(1)°), N3–La–N4 (112.5(1)°) und N4–La–P1 (119.7(1)°) ergibt fast 360°.

Durch die sehr großen Amido-Reste und den sterisch anspruchsvollen NPN-Liganden, kann in dieser Verbindung die niedrige Koordinationszahl von vier realisiert und der starke Elektronenmangel am großen Lanthan ausreichend gut stabilisiert werden. Große Amidogruppen wurden häufig für die Isolierung von *Mono*-Ligand-SEM-Komplexen verwendet, dennoch sind analoge Lanthan-Verbindungen weniger bekannt.⁵²

Die La–N_{Ligand}-Bindungslängen sind mit 2.463(2) Å und 2.530(2) Å zwischen kovalenten Bindungen (z. B. [La{N(SiHMe₂)₂}₃(thf)₂] d(La–N) = 2.406(5) Å)^{13c} und Donor-Akzeptor-Bindungen, die bei tertiären Amin-Addukten bei ca. 2.75 Å liegen.⁵³ Die La–N_{Ligand}-Bindungslängen ähneln zudem stark denen in Amidinato-Komplexen ([{(Cy₂N)₂C(N(SiMe₃)₂)₂La{N(SiMe₃)₂}₂]: La–N_{Ligand} \approx 2.481(3) Å).⁵² Die La–N_{Amido}-Bindungslängen sind mit 2.417(2) Å und 2.383(2) Å im üblichen Bereich für La–{N(SiMe₃)₂}-Verbindungen.^{52,54}

Die starke Ähnlichkeit der N–P-Bindungslängen (1.617(2) und 1.609(2) Å) weist auf die Delokalisierung der Elektronen über das N–P–N-Fragment hin. Die Bindungslängen liegen zwischen einer P–N-Doppelbindung⁵⁵ und einer P–N-Einfachbindung.⁵⁶

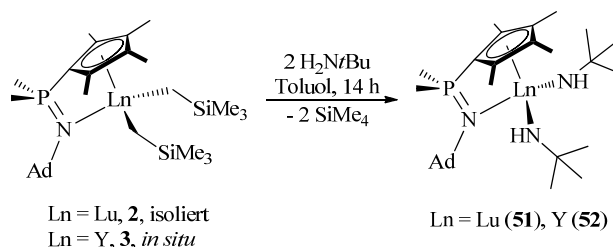
Die N–P–N-Bindungswinkel (100.4(1)°) und die N–P-Bindungslängen sowie die N–Ln–N-Bindungswinkel und die Ln–N-Bindungslängen sind in einem ähnlichen Bereich wie in anderen NPN-SEM-Komplexen⁵⁷ und den NPN-Alkylkomplexen (Kapitel 3.4.8).

5.4.2 Reaktivität von C_PPN-Alkylkomplexen gegenüber Aminen

Durch Aminolyse der entsprechenden Alkylkomplexe mit primären und sekundären Aminen mit unterschiedlichem sterischen Anspruch konnten verschiedene Amidokomplexe hergestellt und charakterisiert werden. Hierfür wurden die Alkylkomplexe entweder *in situ* hergestellt oder isoliert, abgewogen und mit den gewünschten Aminen (H₂N*t*Bu, HNEt₂ und HN*i*Pr₂) in Toluol versetzt. Nach vollständiger Umsetzung wurden die Komplexe aufgearbeitet und charakterisiert. Im Folgenden soll auf die einzelnen Ergebnisse näher eingegangen werden.

Umsetzung mit *tert*-Butylamin

Die Reaktion des Lutetium- und Yttriumalkyl-Komplexes mit H₂N*t*Bu verlief selektiv zu den gewünschten Amidokomplexen **51** und **52** (Schema 13). Bei beiden Komplexen [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{P}^\text{McN}^\text{Ad}\}\text{Ln}(\text{NH}i\text{Bu})_2$] (Ln = Lu (**51**) und Y (**52**)⁵⁸) handelt es sich um farblose Feststoffe, die sich sehr gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln lösen.



Schema 13: Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{P}^\text{McN}^\text{Ad}\}\text{Ln}(\text{NH}i\text{Bu})_2$] (**51** und **52**).

Die Signale in den ³¹P-NMR-Spektren (121.5 MHz, C₆D₆) sind, verglichen mit den Alkylkomplexen (Kapitel 3.4.2; $\delta_{\text{P}} = 9.6$ für **2**, Lu und 9.0 ppm für **3**, Y), hochfeldverschoben und befinden sich bei $\delta_{\text{P}} = 5.4$ ppm (**51**) und 4.5 ppm (**52**).

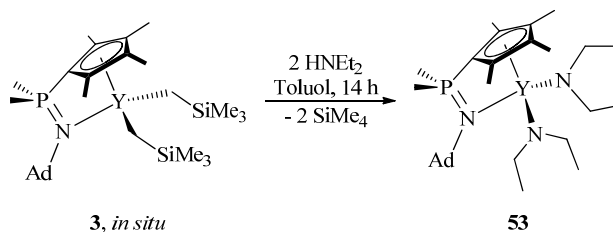
Die ¹H-NMR-Spektren (300.1 MHz, C₆D₆) beider Komplexe ähneln sich stark. Die Signale des C_PPN-Liganden in den ¹H-NMR-Spektren sind vergleichbar mit den Ligandsignalen der analogen Alkylkomplexe **2** und **3**. Zusätzlich zu diesen ist ein Singulett der achtzehn Protonen der *tert*-Butylgruppen bei $\delta_{\text{H}} \approx 1.48$ ppm zu beobachten. Das breite NH-Signal befindet sich bei $\delta_{\text{H}} \approx 1.72$ ppm und wird bei beiden Komplexen etwas von den β -Adamantyl-Protonen überlagert.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, C₆D₆) liegt das Signal der Methyl-Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen bei $\delta_{\text{C}} \approx 37.0$ ppm. Der quartäre Kohlenstoff der *tert*-Butylgruppe von Lutetiumkomplex **51** befindet sich bei $\delta_{\text{C}} = 52.9$ ppm, bei Yttriumkomplex **52** erscheint dieser wegen der Kopplung zum Yttrium als ein Dublett bei $\delta_{\text{C}} = 52.1$ ppm, die ²J_{CY}-Kopplungskonstante beträgt 3.4 Hz.

Der Cp[#]P^{Mc}N^{Ad}-Scandiumalkyl-Komplex **1** wurde auf gleiche Weise mit *tert*-Butylamin umgesetzt. Nach über einem Tag Rühren konnte allerdings keine Produktbildung beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wurde lediglich das Edukt **1** reisoliert. Da die Aminolyse vermutlich über einen Koordinations-Eliminierungs-Mechanismus verläuft, liegt wohl der Grund für die nicht stattgefundene Reaktion an der sterisch anspruchsvollen Umgebung der Liganden um das kleine Scandiumzentrum, sodass keine freie Koordinationsstelle für das Amin zur Verfügung steht.

Umsetzung mit Diethylamin

Die Reaktion des *in situ* hergestellten Yttriumalkyl-Komplexes **3** mit HNEt_2 in Toluol verlief über Nacht selektiv zum gewünschten *Bis*(Amido)-CpPN-Komplex $[\{\eta^5\text{-Cp}^*\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{NEt}_2)_2]$ **53**⁵⁸ (Schema 14). Nach der Aufarbeitung wird ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten, der sich sehr gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln löst.



Schema 14: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^*\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{NEt}_2)_2]$ (**53**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) ist für den Komplex bei $\delta_{\text{P}} = 5.1$ ppm ein Singulett zu beobachten, welches ebenfalls wie in den *Bis*(*tert*-Butylamido)-Komplexen gegenüber dem Edukt **3** ($\delta_{\text{P}} = 9.0$ ppm) hochfeldverschoben ist.

Ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (300.1 MHz, C_6D_6) ist in Abb. 5 gezeigt. Die Methylengruppen der Ethylreste sind, wie bei allen Alkylkomplexen, diastereotop und ergeben somit zwei Quartetts von Dubletts, deren Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz) jeweils identisch sind. Die Signale der Methylprotonen der Ethylreste ergeben ein Triplett, welches mit den Signalen der Methylgruppen am Phosphor überlagert.

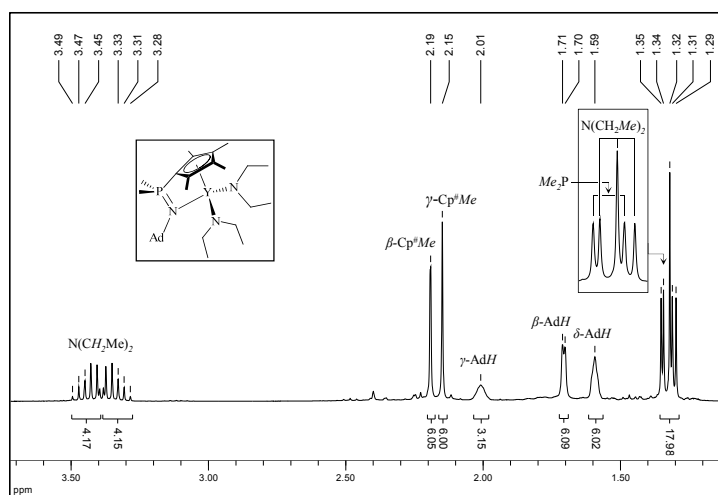


Abb. 5: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **53** in C_6D_6 (27 °C, 300.1 MHz).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, C_6D_6) zeigt kein besonderes Merkmal. Für die Kohlenstoffe der Ethylgruppe der Amidoreste werden zwei Singulett bei $\delta_{\text{C}} = 17.1$ und 43.9 ppm beobachtet.

Aus der Pentan-Waschlösung wurden bei -30 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Diese zeigten jedoch nicht die gewünschte Verbindung **53**, sondern ein über ein Sauerstoffatom verbrücktes Dimer (**53b**). Die Molekülstruktur sowie die Valenzstrichformel des Komplexes **53b** sind in Abb. 6 dargestellt.

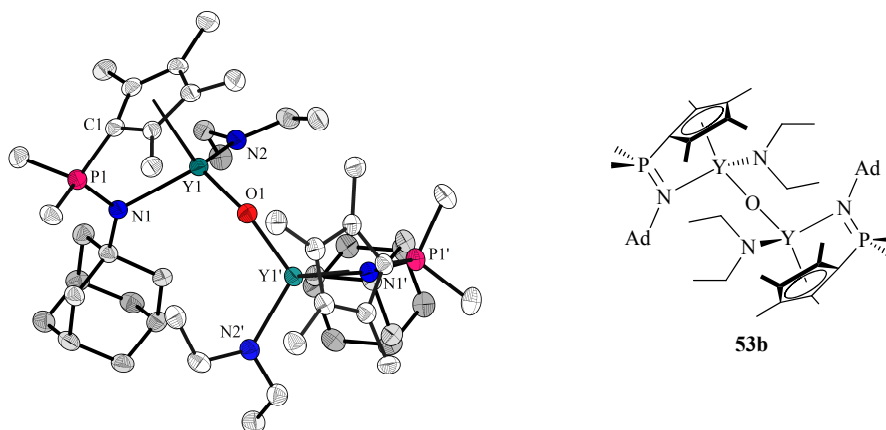


Abb. 6: Molekülstruktur (links) und Valenzstrichformel (rechts) von **53b**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Oxid, das hier gezeigt ist, wurde bei der Kristallisation unter inerter Atmosphäre mit Ausgangsverbindungen, die für sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gehalten wurden, erhalten. Auch hier führte, wie bei dem CpPN-Phenyl-*At*-Komplex **36b** (Kapitel 4.4.1), die hohe Reaktivität des Komplexes in Kombination mit Spuren von Wasser zu der Bildung dieses oxo-verbrückten bimetallichen Komplexes. Denkbar wäre, dass dieses Dimer das Produkt aus der Reaktion von einem Molekül Wasser mit zwei *Bis*(Diethylamido)-Komplexen unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Diethylamin ist.

Eine Konsequenz der hoch elektropositiven und oxophilen Natur der SEM ist, dass organometallische Komplexe dieser Metalle oft mit sauerstoffhaltigen Verbindungen reagieren und Oxid-Derivate bilden. Für die meisten Typen von organometallischen Komplexen ist es schwierig, molekulare Produkte dieser Reaktionen zu isolieren und zu charakterisieren. Entweder bilden sich unlösliche Intermediate oder das komplett oxidierte Produkt Ln_2O_3 entsteht. Daher ist nur wenig über diese häufig auftretenden Intermediate bekannt.⁵⁹

Die größte Klasse von organometallischen Verbindungen, die isolierbare Oxide liefern, sind die (Peralkylierten)metallocen-Komplexe, die eine $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{Ln}]$ -Einheit besitzen. Frühe Studien von zweiwertigem $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{thf})_n]$ zeigten, dass die Oxid-Komplexe $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}\}_2(\mu^2\text{-O})]$ ⁶⁰ und $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{thf})\}_2(\mu^2\text{-O})]$ ⁶¹ leicht gebildet werden. Viele weitere Strukturen von SEM-Metallocen-Oxiden mit unterschiedlichen Cp-Fragmenten, Metallzentren und Neutralliganden folgten.^{62,59} Weitere nicht-Metallocen-Oxid-Derivate wurden ebenfalls beschrieben, wie z. B. Verbindungen mit $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ - oder anderen großen Chelat-Liganden.⁶³

Der Komplex **53b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C12/c1$ mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei die Moleküle ein kristallographisches Inversionszentrum aufweisen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes **53b** und zum besseren Vergleich des $[\{\text{Cp}^\# \text{PMeN}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes **3** sind in Tabelle 4 präsentiert.

Im festen Zustand nimmt der Komplex eine bimetalliche Struktur an, in der, wie bei den $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -Komplexen, eine chelatartige $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsweise des CpPN-Liganden gefunden wurde. Zudem ist eine Diethylamidogruppe an jedes Yttriumzentrum gebunden und das Yttrium ist über einen Oxoliganden mit einem zweiten Yttriumzentrum μ^2 -verbrückt. Das Koordinationspolyeder um das Yttriumatom, bestehend aus dem Stickstoffatom des CpPN-Liganden, dem Zentrum des $\text{Cp}^\#$ -Ringes, dem Stickstoffatom der

Amidogruppe und dem Sauerstoffatom der Oxobrücke, lässt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Die Winkel am Zentralatom sind nah am idealen Tetraederwinkel (109.4°),⁶⁴ wobei der Winkel zum CpPN-Liganden durch die kurze Chelatfunktion kleiner ist ($89.6(1)^\circ$), während die anderen etwas größer sind ($109.7(1)$ – $113.4(2)^\circ$).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel ($^\circ$) der Komplexe **53b** und **3**.

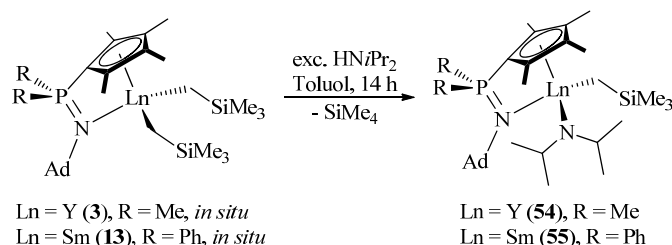
	53b	3		53b	3
Y–N1	2.380(4)	2.316(4)	C1–Y–N1	62.5(2)	63.3(1)
Y–C1	2.648(5)	2.599(3)	Cp _{zentr} –Y–N1	89.6	91.5
Y–Cp _{zentr}	2.435	2.392	N1–Y–N2	113.4(2)	-
Y–N2	2.221(5)	-	O–Y–N1	109.7(1)	-
Y–O	2.046(1)	-	O–Y–N2	111.4(1)	-
P–N1	1.600(4)	1.605(4)	Y–O–Y'	156.4(1)	-
P–C1	1.769(6)	1.753(6)	C _{Cp} –P–N1–Ln	6.7(3)	2.1(2)
			C _{Cp} –P–N1–C _{Ad}	171.7(4)	175.9(4)

Der Y–O-Abstand von $2.046(1)$ Å ist, wie bei anderen Oxo-verbrückten-Derivaten, sehr klein und rührt von der starken Oxophilie der SEM her ($\{[(C_5Me_5)_2Y]_2(\mu^2-O)\}$: Y–O: $2.053(1)$ Å,^{62a} $\{[(C_5Me_5)_2Y(Et_2O)]_2(\mu^2-O)\}$: Y–O: $2.047(1)$ Å^{62k}). Interessanterweise beträgt der Y–O–Y'-Winkel $156.4(1)^\circ$ und ist somit im Gegensatz zu den Metallocen-Derivaten nicht perfekt linear.^{62a,k} Bei den Metallocenen wird der Winkel auf die sterische Wechselwirkung der beiden Cp-Ringe zurückgeführt, da die Beteiligung von π -Bindungen, im Gegensatz zu den Übergangsmetall-Oxid-Verbindungen, durch die begrenzte radiale Ausdehnung der diffusen f -Orbitale weniger denkbar ist.^{60,62f} Vereinzelt zeigen andere nicht-Metallocen-Oxid-Derivate ebenfalls nicht lineare Ln–O–Ln-Winkel.^{63c,e}

Durch den sterischen Anspruch auf die Metallzentren und die starke Bindung zum Sauerstoff ist die Y–N1-Bindung mit $2.380(4)$ Å und die Y–Cp_{zentr}-Bindung mit 2.435 Å größer als bei dem analogen Komplex **3** (Y–N: $2.316(4)$ Å und Y–Cp_{zentr}: 2.392 Å).

Umsetzung mit Di-*iso*-propylamin

Der *in situ* hergestellte Yttrium-Alkylkomplex **3** wurde in Toluol mit HN*i*Pr₂ umgesetzt. Die Reaktion verläuft selektiv unter Aminolyse. Interessanterweise reagiert jedoch nur ein Äquivalent Di-*iso*-propylamin, obwohl zwei Äquivalente zugesetzt wurden. Bei der Reaktion von **13**, welches das größere Zentralmetall Samarium trägt, entsteht ebenfalls der *Mono*-Amido-Komplex **55** (Schema 15).



Schema 15: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{N}i\text{Pr}_2)]$ (**54** und **55**).

Nach Aufarbeitung werden beide Alkyl-Amido-Komplexe $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{N}i\text{Pr}_2)]$ (R = Me: Ln = Y (**54**) und R = Ph: Ln = Sm (**55**))⁵⁸ als mikrokristalline Feststoffe mit einer hohen Reinheit erhalten. **54** ist ein farbloser Feststoff, während **55** ein roter Feststoff ist.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) von Komplex **54** ist ein scharfes Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 7.5$ ppm zu beobachten, welches verglichen mit dem analogen Alkylkomplex **3** ($\delta_{\text{P}} = 9.0$ ppm) etwas hochfeldverschoben ist, jedoch nicht so stark wie bei den vergleichbaren NH/Bu - und NEt_2 -Komplexen **52** und **53**, die bei etwa 5 ppm erscheinen. Verbindung **55** ist wegen des Samarium(III)zentrums paramagnetisch. Die chemische Verschiebung des Singulett beträgt $\delta_{\text{P}} = 28.6$ ppm, was im Gegensatz zum Yttrium-Komplex, eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **13** ($\delta_{\text{P}} = 25.5$ ppm) bedeutet.

Die ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **54** und **55** sind durch die unterschiedlichen Funktionsliganden und die dadurch entstehenden asymmetrischen Komplexe sehr interessant. Die NMR-Signale des CG-Liganden spalten sich in viele Signale auf. Abb. 7 zeigt einen Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des diamagnetischen Yttrium-Komplexes **54**. Alle vier Methylgruppen des $\text{Cp}^\#$ -Ringes und die beiden Methylgruppen am Phosphor sind im ^1H -NMR-Spektrum chemisch nicht äquivalent und erscheinen als vier Singuletts (linker Kasten im Spektrum) bzw. zwei Dubletts ($^2J_{\text{HP}} \approx 13$ Hz, rechter Kasten im Spektrum). Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann diese Aufspaltung ebenfalls beobachtet werden. Der $\text{Cp}^\#$ -Ring weist vier Methyl-Signale und fünf verschiedene quartäre Kohlenstoffatome auf. Die Methylgruppen am Phosphor erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum als zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} \approx 54$ Hz.

Die Protonen der CH_2SiMe_3 -Alkylgruppe sind nicht äquivalent und zeigen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts von Dubletts ($^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz und $^2J_{\text{YH}} = 3.4$ Hz). Die Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen zeigen ebenfalls zwei Dubletts ($^3J_{\text{HH}} \approx 6.4$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen diese zwei Singuletts. Eine Aufspaltung der δ -Adamantylprotonen wie bei **53** ist nicht zu beobachten, folglich sollte der sterische Anspruch am Yttrium geringer sein.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist für die $\text{Y}-\text{CH}_2$ -Gruppe eine $^1J_{\text{CY}}$ -Kopplung von 45.3 Hz festzustellen. Diese ist vergleichbar mit den Kopplungen, die für die anderen Yttriumalkylkomplexe **3**, **11**, **18** und **25** gefunden wurden.

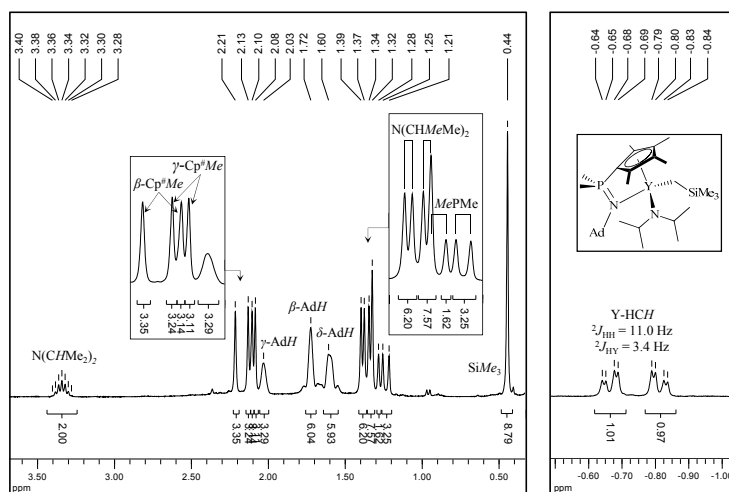


Abb. 7: Zwei Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **54** in C_6D_6 (27 °C, 300.1 MHz).

Werden die paramagnetischen Eigenschaften außer Acht gelassen, zeigen sich im ^1H - (Abb. 8) bzw. im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 9) von **55** dieselben Besonderheiten wie bei **54**. Die Methylgruppen am $\text{Cp}^\#$ -Ring sind voneinander unterscheidbar, genauso wie die beiden Substituenten am Phosphor, in diesem Fall die beiden Phenylreste. Erstere erscheinen als zwei hochfeld- und zwei tieffeldverschobene Signale (siehe

auch Abb. 10), letztere als je zwei Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen. Die Spektren sind dadurch sehr komplex und ließen sich nur mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie vollständig zuordnen.

Verbindung **55** besitzt den sterisch anspruchsvolleren $\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Liganden, aus diesem Grund sind die δ -Adamantylprotonen in zwei Signale aufgespalten. Dies trifft hier aber auch auf die β -Adamantylprotonen zu, die als zwei getrennte Singulets bei $\delta_{\text{H}} = -5.24$ und -8.71 ppm beobachtet werden. Dies ist weder bei dem analogen Samariumalkylkomplex **13** noch beim Alkyl-Amido-Yttriumkomplex **54** zu beobachten. Hierbei handelt es sich um eine Konsequenz des sterischen Anspruchs in asymmetrischer Umgebung bei gleichzeitiger Einwirkung eines magnetischen Moments. Die γ -Adamantylprotonen werden als ein Singulett beobachtet.

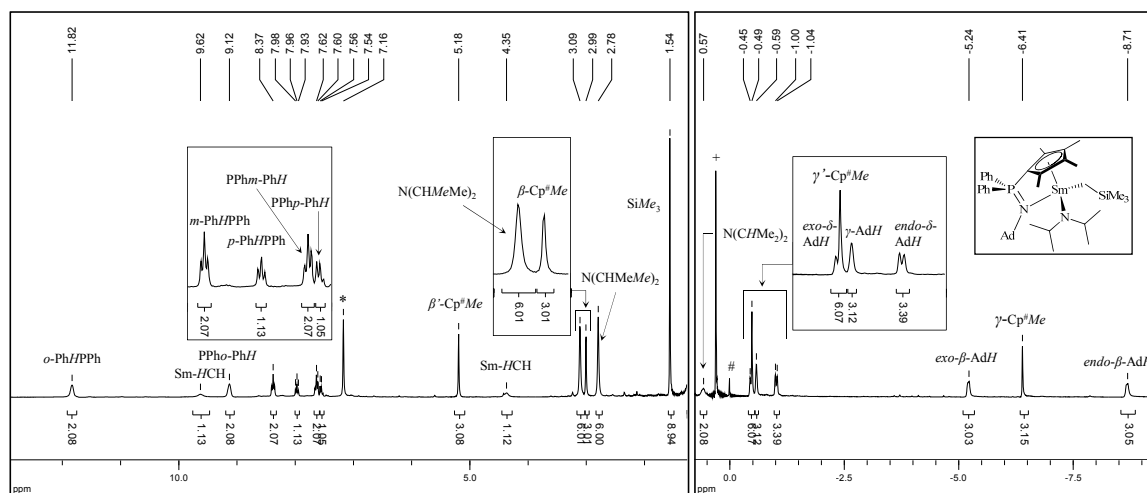
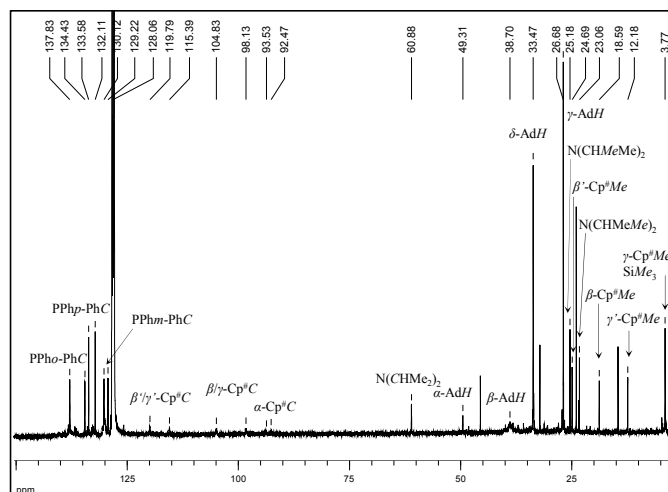


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von **55** in C_6D_6 (27 °C, 300.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schlifffett und * Restprotonensignal von C_6D_6 .

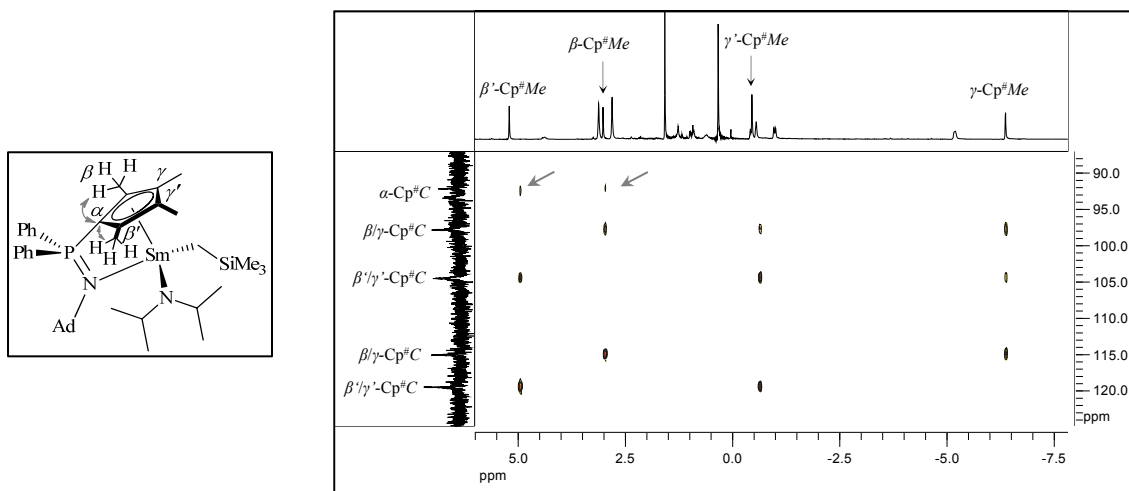
Weiterhin sind die Signale der Methylengruppe am Samarium besonders interessant. Diese sind nicht äquivalent und erfahren eine unterschiedlich starke Tieffeldverschiebung ($\delta_{\text{H}} = 4.35$ und 9.62 ppm). In dem analogen Samariumalkylkomplex **13** befanden sich diese Signale bei $\delta_{\text{H}} = 10.63$ und 12.82 ppm. Der starke Unterschied liegt wohl an dem unterschiedlichen Abstand zum paramagnetischen Metallzentrum.

Die Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen zeigen ebenfalls im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Singulets.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **55** ist in Abb. 9 gezeigt. Wie bereits bei den Alkylkomplexen beobachtet werden konnte (Kapitel 3.4), erscheinen die ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen mit paramagnetischem Metallzentrum in etwa in dem gleichen Bereich wie die ^{13}C -NMR-Signale von analogen Komplexen mit diamagnetischem Metallzentrum. Dies ist eine Folge der bei den Lanthanoiden vor allem durch die Pseudokontakt-Wechselwirkung geprägten Hyperfein-Wechselwirkung (vgl. Kapitel 1.2.5 und 3.4). Die Nichtäquivalenz der Phenylsubstituenten am Phosphoratom und Methylgruppen am $\text{Cp}^{\#}$ -Ring (je zwei Singulets für *o*-, *m*-, *p*-PhC, sowie γ - und β - $\text{Cp}^{\#}\text{Me}$), sowie der quartären Kohlenstoffatome des $\text{Cp}^{\#}$ -Ringes (je zwei Singulets für γ - und β - $\text{Cp}^{\#}\text{C}$ und ein Dublett für α - $\text{Cp}^{\#}\text{C}$) ist im ^{13}C -NMR-Spektrum des Samarium-Komplexes zu beobachten. Außer der starken Verbreiterung des β -Adamantylkohlenstoffsignals sind keine weiteren Besonderheiten zu beobachten.

Abb. 9: ¹³C-NMR-Spektrum von **55** in C₆D₆ (27 °C, 100.6 MHz).

Ein interessanter Ausschnitt des HMBC-Spektrums von **55** ist in Abb. 10 gezeigt. Durch die Kopplung zwischen α -Cp[#]C und β -Cp[#]Me im HMBC-Spektrum konnte die Zuordnung getroffen werden, dass, wie bei [{Cp[#]PN}Sm(CH₂SiMe₃)₂] (**5** und **13**), die β -Cp[#]Me Signale tieffeld- die γ -Cp[#]Me dagegen hochfeldverschoben sind. Bei **5** waren diese bei $\delta_H = -4.07$ bzw. 5.06 ppm, hier sind diese bei $\delta_H = -6.41$, -0.49 bzw. 2.99, 5.18 ppm. Die beiden β -Cp[#]Me bzw. die beiden γ -Cp[#]Me sind unterschiedlich stark verschoben. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die beiden unterschiedlichen Funktionsreste einen unterschiedlichen sterischen Anspruch einnehmen, wodurch der Cp[#]-Ring leicht zu einer Seite verkippt sein müsste. Die Seite, die durch die Verkipfung einen geringeren Abstand zum paramagnetischen Samariumzentrum besitzt, ist folglich weiter hoch- bzw. tieffeldverschoben.

Abb. 10: Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums von **55** (27 °C) in C₆D₆ mit Zuordnungen. Das ¹H-NMR-Spektrum (300.1 MHz) ist oben, während das ¹³C-NMR-Spektrum (100.6 MHz) an der linken Seite des Spektrums gezeigt wird.

Durch Kristallisation aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **55** erhalten werden.⁵⁸ Die Molekülstruktur des Komplexes **55** ist in Abb. 11 dargestellt. Eine siliziumgebundene Methylgruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (54:46).

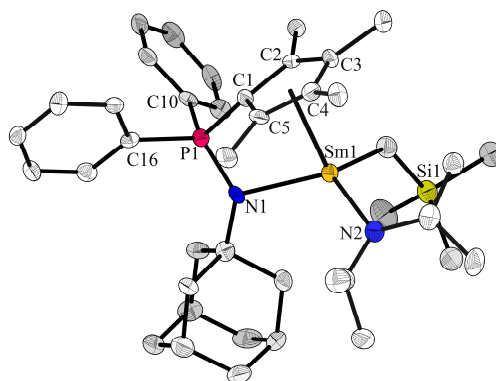


Abb. 11: Kristallstruktur von **55**. Die Wasserstoffatome sowie die fehlgeordnete Methylgruppe mit geringerer Besetzung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Komplex **55** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **55** und zum besseren Vergleich des $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ Komplexes **5** sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **55** und **5**.

	55	5		55	5
Sm–N1	2.438(7)	2.367(3)	C1–Sm–N1	60.6(2)	62.4(1)
Sm–C1	2.685(7)	2.642(3)	Cp _{zentr} –Sm–N1	87.4	89.4
Sm–Cp _{zentr}	2.485	2.450	C _{CH₂SiMe₃} –Sm–N1	103.4(3)	113.7(1) ^b
Sm–N2	2.239(8)	-	N2–Sm–C _{CH₂SiMe₃}	113.9(3)	-
Sm–C _{CH₂SiMe₃}	2.490(11)	2.471(4) ^a	N1–Sm–N2	122.4(3)	-
P–N1	1.595(7)	1.593(3)	C1–P–N1–Sm	11.2(5)	2.5(2)
P–C1	1.755(10)	1.774(3)	C1–P–N1–C _{Ad}	170.3(9)	177.4(3)

^a Mittelwert der beiden Bindungen; ^b Mittelwert der beiden Winkel.

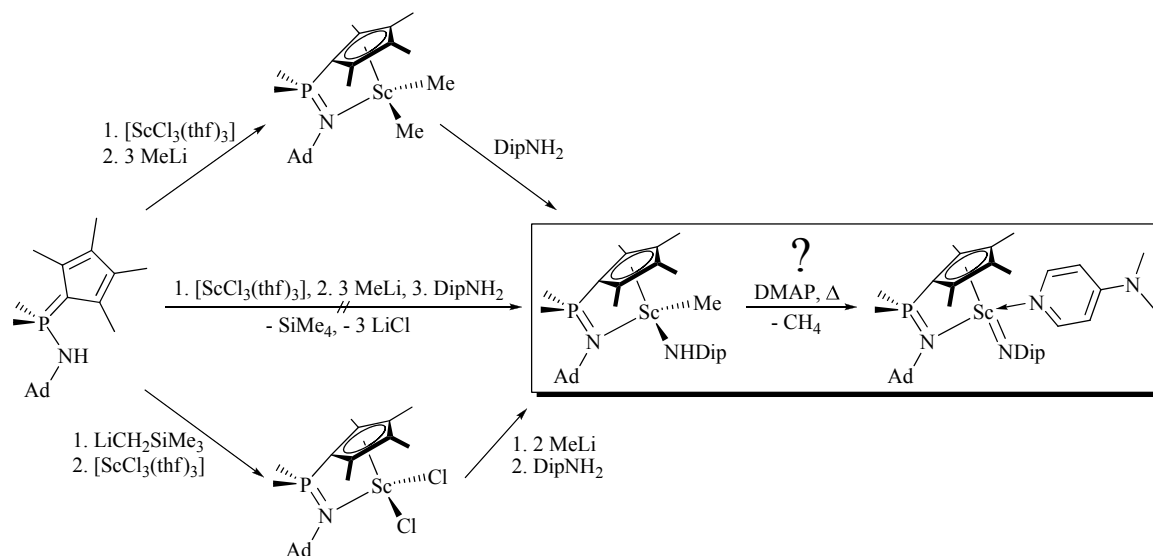
Im Allgemeinen ähnelt die Struktur des Komplexes **55** stark der Struktur der Cp[#]PN-Komplexe. Daher soll auf deren Diskussion verwiesen (Kapitel 3.4.2) und im Folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen werden.

Die Sm-Amido-Bindung Sm1–N2 ist mit 2.239(8) Å in dem gleichen Bereich wie andere Samarium-Amido-Bindungen (z. B. ≈ 2.28 Å für Sm{N(SiMe₃)₂}₃)⁶⁵ oder im, soweit uns bekannt ist, einzigen kristallographisch charakterisierten Samarium-Komplex, der einen NiPr₂-Rest besitzt ([NiPr₂)₂SmCl₃–{Li(tmda)}₂] $\approx 2.210(5)$ Å).⁶⁶

Wie bei den Cp[#]PN-Alkyl-Komplexen, sitzt das Samariumatom nicht zentral unter dem Cp[#]-Ring. Wegen der unsymmetrischen Struktur ist dieser nicht nur etwas zum Phosphazenenarm hin verschoben, sondern auch zum Di-*iso*-propylamido-Liganden verkippt (z. B. Sm–C5 = 2.674(9) < Sm–C3 = 2.865(10) Å). Dies wurde ebenfalls in der NMR-spektroskopischen Untersuchung beobachtet (vgl. oben). Der Torsionswinkel C1–P–N1–Sm1 beträgt bei **55** 11.2(5)° während der im Yttrium-Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}-Komplex mit 12.8(5)° etwas größer ist. Die Verkipfung des Cp-Rings, der Torsionswinkel und der Vergleich der Winkel um das Samarium weisen darauf hin, dass der Di-*iso*-propylamido-Ligand einen kleineren sterischen Anspruch als die CH₂SiMe₃-Alkylgruppe besitzt.

5.4.3 Versuche zur Darstellung einer Imidospezies

Im Folgenden sollte der Scandium-Methyl-2,6-*bis-iso*-propylanilido-Komplex $[\{\text{CpPN}\}\text{Sc}(\text{NHDip})\text{Me}]$ dargestellt werden. Dieser sollte im Schlüsselschritt (Schema 16), in Analogie zu dem 2010 von CHEN *et al.* publizierten Scandium-Imidokomplex³¹ (Kapitel 5.2.4), durch Erwärmen in Anwesenheit von DMAP in einem CpPN-Scandium-Imidokomplex umgewandelt werden. Hierfür wurden mehrere Syntheserouten getestet, welche in Schema 16 abgebildet sind. Da der CpPN-Scandium-Dimethylkomplex thermisch instabil ist und die Isolierung Schwierigkeiten bereitete (Kapitel 3.4.9), sollte der Methylkomplex direkt *in situ* weiter umgesetzt werden, wie es auch in der von CHEN *et al.* beschriebenen Synthese durchgeführt wurde. Hierfür wurde der $\{\text{Cp}^{\text{PMeN}^{\text{Ad}}}\text{H}\}$ -Ligand mit $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ und drei Äquivalenten Methyllithium zum Methylkomplex und anschließend *in situ* mit einem Äquivalent DipNH₂ umgesetzt (Schema 16). Es konnte hierbei allerdings kein Produkt isoliert werden.



Schema 16: Versuche zur Darstellung eines CpPN-Scandium-Imidokomplexes.

In weiteren Versuchen sollte der Scandiumdichloro-Komplex isoliert werden, der anschließend weiter umgesetzt werden kann. Die weitere Synthese sollte durch Substitution der Chloroliganden durch Methyllithium erfolgen. Die Isolierung von Chloro-SEM-CpPN-Komplexen wurde jedoch bereits mehrmals erfolglos untersucht. Auch in den hier durchgeführten Versuchen, z. B. der Umsetzung des isolierten oder *in situ* dargestellten lithiierten Liganden mit $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ konnte, der Chlorokomplex nicht isoliert bzw. spektroskopisch identifiziert werden.

Wie in Kapitel 5.4.2 beschrieben, konnte keine Reaktion zwischen dem Scandium CpPN-Alkylkomplex (**11**) und *tert*-Butylamin beobachtet werden. Da das Dip-Amin ebenfalls nicht mit dem *in situ* hergestellten Methylkomplex reagierte, liegt insgesamt die Vermutung nahe, dass der sterische Anspruch um den Scandium-Komplex durch den $\text{Cp}^{\text{PMeN}^{\text{Ad}}}$ -Liganden zu hoch ist, um einen Methyl-2,6-*bis-iso*-propylanilido-Komplex zu erzeugen.

5.4.4 Katalytische Hydroaminierungs-/Zyklisierungs-Reaktionen

Wie in der Einleitung bereits erläutert, zeigen SEM-Komplexe eine hohe katalytische Aktivität für die intra-^{45,46} und intermolekulare^{46f,47} Hydroaminierung von Alkenen. Verglichen mit Lanthanocenen und *ansa*-Lanthanocenen zeigen die CpSiN-CGC der SEM (Typ **I**, Abb. 12) eine deutliche Verbesserung der Aktivität in dem katalytischen intramolekularen Hydroaminierungs-/Zyklisierungsprozess durch die offenere Koordinationssphäre mit einem besseren Zugang zum Metallzentrum.^{19,23,41,46} Eine hohe katalytische Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung/Zyklisierung zeigten ebenfalls die SEM-Komplexe mit den Me₂Si-verbrückten Cyclopentadienyl-imidazolin-2-imin Liganden (Typ **II**, Abb. 12), welche durch TAMM und Mitarbeiter studiert wurden.⁶⁷ Diese Komplexe weisen eine zwitterionische Ligandstruktur auf wie die CpPN-Komplexe vom Typ **III**.

Die Kombination von einer noch offeneren Koordinationssphäre durch einen kleineren Bisswinkel und dem zwitterionischen Charakter des CpPN-Liganden sind strukturelle Indizien, welche dafür sprechen, dass die hier dargestellten CpPN-SEM-Komplexe ebenfalls eine gute Aktivität in der Hydroaminierung aufweisen sollten. Zudem haben diese eine große Bandbreite an unterschiedlichen SEM-Ionenradien. Ferner zeigte sich in vorangegangenen Arbeiten bereits eine Aktivität der CpPN-CG-Komplexe.^{24,68} Aus diesen Gründen sollte im Rahmen dieser Arbeit die katalytische Aktivität einer Serie der CpPN-CG-Komplexe vom Typ **III** untersucht werden.

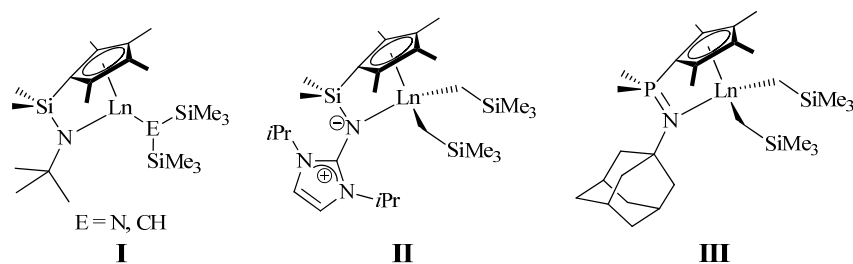
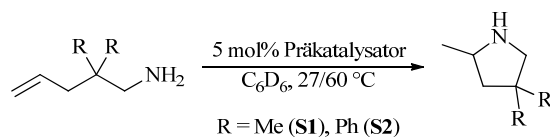


Abb. 12: Aktive CG-Seltenerdmetall-Katalysatoren für die Hydroaminierung.

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der CpPN-Komplexe in der intramolekularen Katalyse von α,ω -Aminoolefinen wurde die Serie der Cp[#]PMcN^{Ad}-Alkyl-Komplexe (**1–3** und **5–7**) ausgewählt und eingehend untersucht. Auf eine Untersuchung der N(SiMe₃)₂-Komplexe wurde verzichtet, da in früheren Arbeiten beobachtet wurde, dass der Initiierungsschritt beim [{Cp[#]PMcN^{Ad}}La{N(SiMe₃)₂}₂]-Komplex sehr langsam ist.²⁴ Um eine bessere Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität der Komplexe **1–3** und **5–7** mit denen, die in der Literatur beschrieben wurden, zu erhalten, wurde die Katalyse des Standardsubstrates 1-Amino-2,2-dimethyl-4-penten (**S1**) unter ähnlichen Bedingungen wie für die Referenzverbindungen der CGCs der Typen **I** und **II** (Abb. 12) studiert. Die Versuche wurden im NMR-Maßstab in C₆D₆ bei 27 oder 60 °C mit ca. 5 mol% Präkatalysatorkonzentration (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge des Amins) durchgeführt und durch *in situ* ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Proben wurden jeweils eingefroren, bevor das Amin zugesetzt wurde und erst kurz vor der Messung aufgetaut, um zu gewährleisten, dass möglichst die komplette Reaktion beobachtet werden kann. Für die ¹H-NMR-Messungen (400.1 MHz) wurde ein spezielles NMR-Messprogramm gewählt,⁶⁹ um eine akkurate Integration zu ermöglichen. Die Berechnung der Katalysatorkonzentration und des Umsatzes wurde anhand der Integrale der ¹H-NMR-Signale des als internen Standard zugesetzten Ferrocens bzw. des abnehmenden olefinischen Signals des Edukts und der Methylgruppe am stereogenen C-Atom des

Produkts durchgeführt. Die Daten und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sowie der Reaktion mit 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten (**S2**)⁶⁸ sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Katalytische intramolekulare Hydroaminierung/
Zyklisierung durch **2** (Lu), **3** (Y), **5** (Sm), **6** (Nd) und **7** (Pr).



Eintrag	Präkat. (mol%)	Substrate	T (°C)	t (h)	Umsatz (%) ^a
1	2 (5.8)	S1	27	15.75	36 ^b
2	2 (6.0)	S1	60	14.19	>92
3	3 (5.0)	S1	27	4.58	>93
4 ⁶⁸	3 (5.2)	S2	27	0.25	>92
5	3 (5.0)	S1	60	1.37	>92
6	5 (5.0)	S1	27	0.98	>93
7	6 (5.3)	S1	27	0.47	>93
8	7 (5.3)	S1	27	0.40	>93

^a Umsatz zu Pyrrolidin (Ausbeute) bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie im Vergleich zu Ferrocen; ^b Reaktion abgebrochen. Es ist zu beachten, dass bei den Einträgen 2–8 das Substrat quantitativ durch den Präkatalysator umgesetzt wurde, jedoch werden unter diesen Bedingungen ca. 10 mol% Substrat für die Bildung des katalytisch aktiven Spezies verwendet (s. u.).

Komplexe **1–3** und **5–7** sind aktiv und zeigen eine fast vollständige Umsetzung mit ca. 99.8%iger Selektivität bei 27 °C. Steigende Ln³⁺ Ionenradien führen zu einer signifikanten Beschleunigung der Reaktionsraten (Abb. 13, links). Die Komplexe **1** (nicht in der Tabelle gezeigt) und **2**, welche SEM mit einem kleineren Ionenradius beinhalten (Sc und Lu), zeigen niedrigere katalytische Aktivitäten in der Hydroaminierungs-/Zyklisierungsreaktion des Substrats **S1** bei 27 °C. Komplex **2** erreicht nach etwa 16 h nur einen Umsatz von 36%, bei höherer Temperatur erhöht sich aber die Reaktionsrate dramatisch und so zeigt diese Reaktion bei 60 °C einen Umsatz von 92% nach etwa 14 h (Tabelle 6, Eintrag 1 und 2; Abb. 13, rechts). Der Yttrium Komplex **3** zeigt einen Umsatz von 93% für Substrat **S1** nach 4.6 h. Im Vergleich erreicht dieser, wie PETROV zeigen konnte,⁶⁸ eine fast quantitative Hydroaminierung nach nur 0.25 h für Substrat **S2** (Tabelle 6, Eintrag 3 und 4), in dem der THORPE-INGOLD-Effekt⁴⁸ sowie der *gem*-Dialkyleffekt⁴⁹ im Vergleich zu **S1** ausgeprägter ist. Erhöhte Reaktionstemperaturen erhöhen ebenfalls die Reaktionsraten und Komplex **3** zeigt einen fast quantitativen Umsatz nach 1.4 h für **S1** bei 60 °C (Tabelle 6, Eintrag 5; Abb. 13, rechts).

Die Komplexe **5–7** mit den größeren Metallkationen weisen bedeutend höhere Aktivitäten auf. Diese zeigen eine fast quantitative Umsetzung nach nur 60, 28 und 24 Minuten (Tabelle 6, Eintrag 6–8; Abb. 13, links). Wie schon häufig bei SEM-katalysierten Hydroaminierungs-/Zyklisierungsreaktionen beobachtet wurde gilt auch hier: je größer der Ionenradius, desto höher die Umsetzungsrate.^{45c,46j,k}

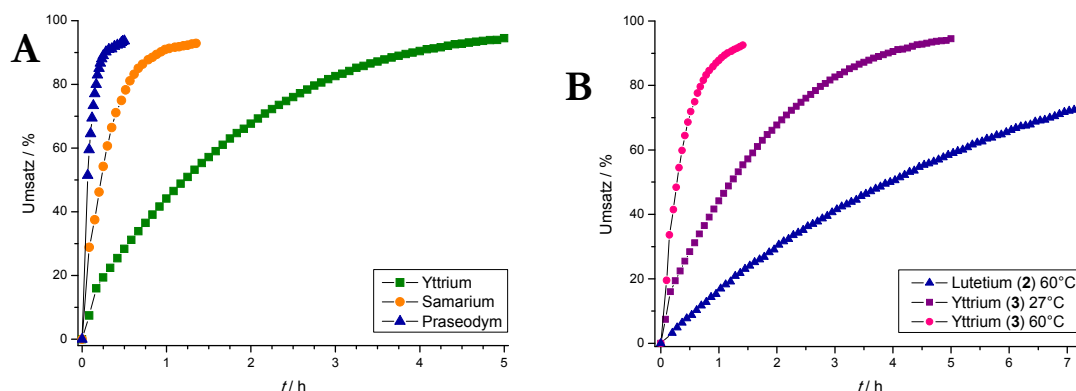


Abb. 13: (A) Umsatz zum Pyrrolidin als Funktion der Zeit für die Hydroaminierung/Zyklisierung von **S1**, katalysiert durch die Präkatalysatoren des Yttriums (**3**, Quadrate), Samariums (**5**, Kreise) und Praseodyms (**7**, Dreiecke) bei 27 °C. Der Graph des Neodymkomplexes **6** ist zu nah an dem von **7** und wurde aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. (B) Auftragung des Umsatzes als Funktion der Zeit für die Hydroaminierung/Zyklisierung von **S1** katalysiert durch Präkatalysator **2** bei 60 °C (Dreiecke) und Präkatalysator **3** bei 27 °C (Quadrate) und bei 60 °C (Kreise).

Diese einleitende Studie macht deutlich, dass die *CGCs* der größeren SEM (Samarium, Neodym und Praseodym) effiziente Präkatalysatoren für die Hydroaminierung/Zyklisierung darstellen. Einen direkten Vergleich der CpPN-*CGCs* mit anderen *CGCs* ist wegen deren anderem kinetischen Profil (s. u.) in der Olefinhydroaminierung schwierig. Die Umsatzhöhen mit den CpPN-Präkatalysatoren sind abhängig von der Substratkonzentration und nicht unabhängig wie die der Katalysatoren des CpSiN-Typs mit kinetischen Profilen nullter Ordnung. Die Anfangsaktivität der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren ist vergleichbar mit den Aktivitäten der *CGC*-Alkyle und -Amide der Typen **I**^{19,23} und **II**⁶⁷ (Abb. 12). Wegen der Kinetik erster Ordnung erniedrigt sich jedoch die Produktivität bei höherem Umsatz signifikant. Als Konsequenz sind für eine vollständige Reaktion lange Reaktionszeiten notwendig.

Mechanistische Überlegungen

Die faszinierendste Beobachtung bei den CpPN Katalysatoren des Typs **III** ist eine dramatische und konstante Abweichung der Reaktionsrate vom Gesetz nullter Ordnung, das typischerweise für Lanthanocene und *CGCs* vom Typ **I** beobachtet wird. Das Gesetz nullter Ordnung wird durch eine Olefininsertion in die Metall-Stickstoff-Bindung, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, erklärt (Schema 9).^{19,23,46c-m} In Kontrast dazu zeigen alle Präkatalysatoren **3** und **5–7** eine ausgeprägte Abhängigkeit erster Ordnung von der Substratkonzentration über fast den gesamten Umsatzbereich, genauer bis zu mindestens 85% Umsatz. Eine repräsentative kinetische Auftragung erster Ordnung ($-\ln([S]/[S]_0)$ als Funktion der Zeit) für Komplex **3** ist in Abb. 14 gezeigt. Die anderen Präkatalysatoren folgen dem gleichen kinetischen Reaktionsmuster (Kapitel 7.17.1). In allen Fällen konnten die Daten überzeugend durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert werden ($R^2 > 0.998$).

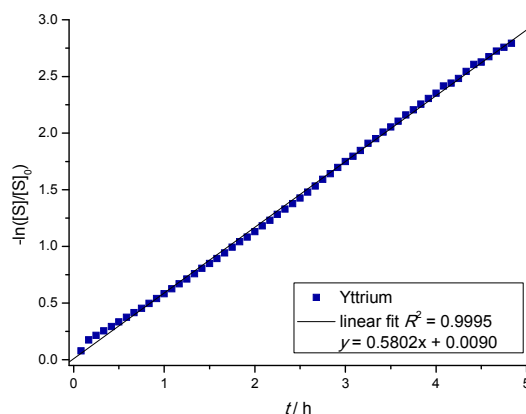
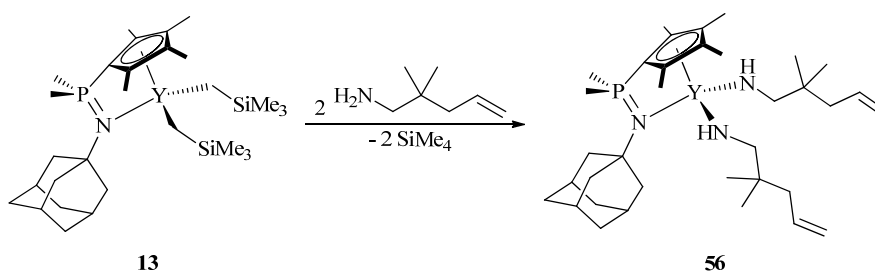


Abb. 14: Kinetische Auftragung $-\ln([S]/[S]_0)$ als Funktion der Zeit für die Hydroaminierung/Zyklisierung von **S1** durch den Präkatalysator **3** in C_6D_6 (27 °C). Die Gerade repräsentiert die Annäherung des kleinsten Fehlerquadrats zu den Datenpunkten.

Die „pure“ Kinetik erster Ordnung über den gesamten Bereich der Umsetzung wurde nur selten in der SEM-Komplekkatalyse beobachtet. Abweichungen von der Kinetik nullter Ordnung werden oft bei höherem Substratumsatz ($> 50\%$) beobachtet, wenn sterisch zugänglichere *ansa*-Lanthanocene^{46m} und CGC-SEM-Systeme^{19,23,46h-i} verwendet wurden. Diese Abweichungen wurden der Koordination des LEWIS-basischen Produkts zugeordnet. Diese führt zu einer kompetitiven Produktinhibierung. Kinetik erster Ordnung wurde von HESSEN und seiner Gruppe beobachtet, als diese kationische und neutrale Nicht-Metalloce SEM-Komplexe mit stickstoffbasierten Liganden als Präkatalysatoren verwendeten.^{70,71} Interessanterweise zeigten die CGCs des Typs **II** in der Hydroaminierungs/Zyklisierungsstudie ebenfalls eine signifikante Abweichung von der idealen Kinetik nullter Ordnung.⁶⁷

HULTZSCH und Mitarbeiter berichteten über eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der Substratkonzentration für Biphenolat und Binaphtholat SEM-Amidkomplexe.⁷² Jedoch zeigte eine spätere Studie eindeutig eine Kinetik nullter Ordnung für analoge Alkylkomplexe. Als Konsequenz wurde die Abhängigkeit erster Ordnung als eine Folge des gehinderten Aktivierungsschritts des Katalysators wegen der Amidliganden, die sich in den Präkatalysatoren befanden, interpretiert.⁷³ Eine solche Erklärung kann in dieser Studie ausgeschlossen werden, denn nach der *in situ* 1H -NMR-Spektroskopie ist der erste Schritt eine schnelle und quantitative Aminolyse der beiden Alkylgruppen durch das primäre Amins substrat. Dies war erkennbar durch die augenblickliche Bildung von zwei Äquivalenten $SiMe_4$. Um diese Reaktion im Detail zu beobachten wurde eine Modelreaktion studiert. Die Aminolyse findet analog zu der Reaktion der CpPN-SEM-Alkyle mit den Aminen $iBuNH_2$, Et_2NH , iPr_2NH (Kapitel 5.4.2.) statt. Die Reaktion des Yttriumpräkatalysators **3** mit \leq zwei Äquivalenten des Amins substrates **S1** führte bei Raumtemperatur zu einer schnellen und selektiven Bildung von $[{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\#}P^{\text{Me}}N^{\text{Ad}}\}Y(NHCH_2CMe_2CH_2CH=CH_2)_2]$ (**56**, Schema 17).



Schema 17: Darstellung des Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Diamidoalkenkomplexes **56**.

Der Substratkomplex wurde durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein neues Signal bei $\delta_{\text{P}} = 6.7$ ppm. Dieses ist entsprechend der anderen CpPN-Amide (Kapitel 5.4.2) gegenüber dem Alkyledukt **3** hochfeldverschoben. Die Doppelbindung im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 15) ist durch die Signale bei $\delta_{\text{H}} = 5.10$ – 5.19 und 6.01 – 6.12 ppm repräsentiert.

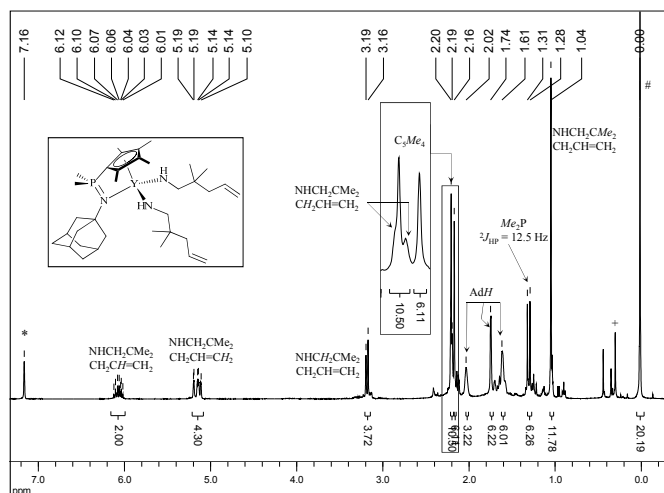


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von **56** in C_6D_6 (27 °C, 400.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schliff, * Restprotonensignal von C_6D_6 .

Schon in der Vergangenheit wurde $[(\text{Cp}^*)_2\text{La}(\text{NHR})(\text{NH}_2\text{R})]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, Abb. 16, **A**) bei niedriger Temperatur (-60 °C) durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei einer Temperatur von ca. -20 °C fand jedoch Zyklisierung statt und $[(\text{Cp}^*)_2\text{La}(\text{NR}')(\text{HNR}')]$ ($\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2-\text{CMeH}-$, Abb. 16, **B**) wurde isoliert und charakterisiert.^{45c} 2012 gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von einem Lutetium-dipyrrolidin-Komplex aus der Reaktion eines Lutetium-dialkylkomplex mit zwei Äquivalenten 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten (**S2**).⁷⁴

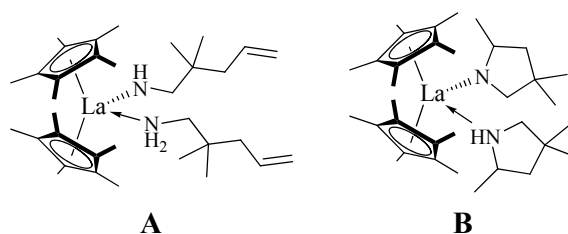


Abb. 16: $[(\text{Cp}^*)_2\text{La}(\text{NHR})(\text{NH}_2\text{R})]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) (**A**) und $[(\text{Cp}^*)_2\text{La}(\text{NR}')(\text{HNR}')]$ ($\text{R}' = -\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$) (**B**).

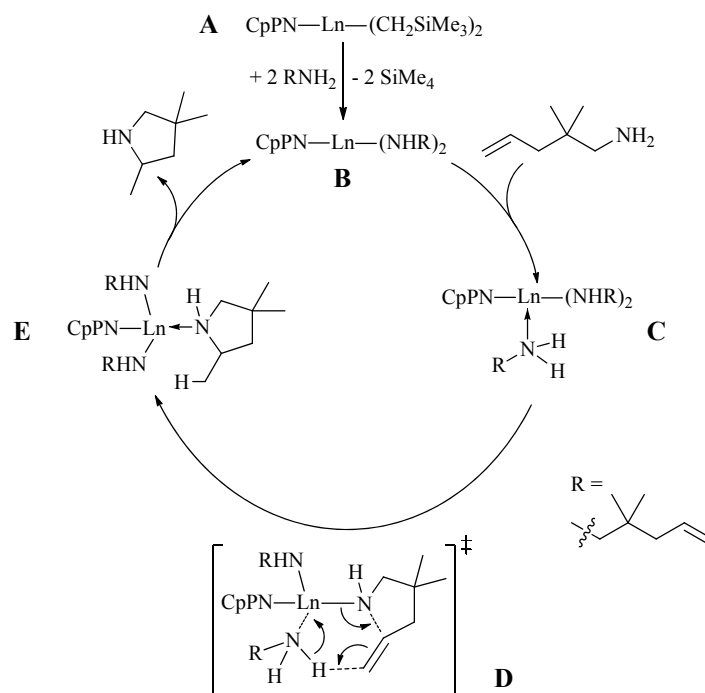
Komplex **56** ist bei Raumtemperatur stabil. Eine Zyklisierung wird nicht beobachtet. Allerdings führte bereits ein geringer Überschuss ($>$ zwei Äquivalente) des Amins substrates zu der Bildung von freiem Pyrrolidin-Derivat neben der aktiven Katalysatorspezies **56**. Es konnte weder ein sekundärer Amidokomplex des Produkts noch ein Alkylkomplex des Insertionsmechanismus beobachtet werden.

Das eigene privilegierte Ligandsystem erlaubt die Beobachtung der Katalyse *via* ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie. *In situ* ^{31}P -NMR-spektroskopische Studien der Reaktionen mit allen fünf Präkatalysatoren unter den Konditionen, welche in Tabelle 6 gezeigt sind, weisen darauf hin, dass der CpPN Ligand stark am Metallzentrum gebunden ist, da über die gesamte Reaktionszeit keine Bildung des protonierten Liganden ($\delta_{\text{P}} = 17.6$ ppm)⁷⁵ beobachtet wurde. Vielmehr weisen *in situ* ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopische Studien darauf hin, dass der Komplex **56** ebenfalls während der Reaktion neben

weiteren Spezies präsent ist. Zudem wird bei einer Katalysatorkonzentration von 5 mol%, beobachtet, dass die Produktivität bei höheren Umsätzen (ab ca. 90%) signifikant abnimmt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass ca. 10 mol% des Amins für die Bildung der Diamido-Katalysatorspezies verbraucht wird ohne jegliches Produkt zu formen. *In situ* ^1H -NMR-Experimente weisen darauf hin, dass sich sowohl Substrat als auch Produkt in einem schnellen Gleichgewicht mit der katalytisch aktiven Spezies befinden, da die Aminsignale des Substrats und Produkts während des Katalysezyklus für den Sm^{3+} ($4f^6$) und vor allem für den Nd^{3+} ($4f^6$) und Pr^{3+} ($4f^2$) Katalysator paramagnetisch verbreitert sind. Ein schneller Substrat- und Produktaustausch auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur ist im Einklang mit Beobachtungen, die bei anderen Hydroaminierungskatalysatoren in der Literatur gemacht wurden.^{45c,46i,m}

Es gibt nur wenige diskutierte mechanistische Variationen für die Organolanthanoid-katalysierte Hydroaminierung/Zyklisierung. Der gebräuchliche Mechanismus involviert eine geschwindigkeitsbestimmende, intramolekulare Insertion des Olefins in die Metall-Stickstoff-Bindung und wird in Schema 9 (5.2.5) gezeigt.^{19,23,46c-m} Eine alternative, mechanistische Variation ist ein *noninsertive*-Mechanismus, der eine Koordination eines weiteren Substratmoleküls für die Zyklisierung involviert. Ein *noninsertive*-Mechanismus wurde ursprünglich durch MARKS und Mitarbeiter vorgeschlagen, um den, starken Primären-Kinetischen-Isotopeneffekt (KIE) in der Cp_2Ln -katalysierten Hydroaminierung von Aminoalkenen zu erklären.^{45c} Für die Organoactinoid-katalysierte Hydroaminierung schlugen MARKS und seine Mitarbeiter erneut vor, dass die Protolyse mit der Zyklisierung einhergehen könnte.⁷⁶ Vor kurzem schlugen SADOW und Mitarbeiter eine konzertierte C–N- und C–H-Bindungsbildung in der Magnesium-katalysierten Hydroaminierungsreaktion vor. Sie unterstützten ihre Theorie durch kinetische Studien und einen isolierten Magnesium-Amidoalkenkomplex, der ebenfalls nicht zyklisierte ohne einen kleinen Überschuss an Substrat.⁷⁷ Zudem schlugen HILL und seine Gruppe für die Erdalkalimetall-katalysierte ω -Aminoalken-Hydroaminierung einen Mechanismus vor, in dem ein konzertierter Protonentransferschritt assoziiert mit einer Alkeninsertion in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfindet.⁷⁸ Die Gruppen um SADOW⁷⁹ und SCOTT⁸⁰ diskutierten einen solchen Mechanismus für die ω -Aminoalken-Hydroaminierung durch Zirkonium-Verbindungen. Zudem zeigte TOBISCH eingehende theoretische Rechnungen zur Organolanthanoid-katalysierten Hydroaminierung von konjugierten ω -Aminodienen und Allenen.⁸¹

Basierend auf eigenen experimentellen kinetischen Beobachtungen und der stöchiometrischen Modelreaktion, bevorzugen wir einen *noninsertive*-Mechanismus für die CpPN -SEM-dialkyl- oder diamido-katalysierte Hydroaminierung (Schema 18). Die Koordination eines dritten Aminsubstrats ist bei hohen Aminkonzentrationen kompetitiv oder sogar inhibierend für eine Olefinkoordination an einem harten d^0 Metallzentrum. In einem insertiven Mechanismus wird die generierte Spezies $[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Me}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Ln}(\text{NHR})_2(\text{NH}_2\text{R})]$ **C**, welche aus der Koordination eines dritten Aminsubstrats an einen Katalysator $[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Me}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Ln}(\text{NHR})_2]$ **B** entsteht, eine Metall-Olefin-Interaktion unterdrücken. Dagegen wird in einem *noninsertive*-Mechanismus die Koordination eines dritten Amins notwendig, um einen Ringschluss zu ermöglichen. Die niedrige Aktivität der CpPN -Katalysatoren mit Metallzentren mit kleinen ionischen Radien könnte durch die Tatsache erklärt werden, dass größere Kationen leichter ein zusätzliches primäres Amin binden und so die Spezies **C** formen.



Schema 18: Vorgeschlagener *noninsertive*-Mechanismus für die intramolekulare Hydroaminierung/Zyklisierung von α,ω -Aminoalkenen durch CpPN-SEM-Komplexe.⁶⁸

Das gebundene primäre Amin könnte als starke NH-Säure in diesem System fungieren und einen konzertierten Protonentransfer zu der Olefindoppelbindung hervorrufen. Dieser verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **D**, in dem drei Elektronenpaare bewegt werden. Das Ergebnis dieser Transformation ist eine Umsetzung eines primären Amidkomplexes **C** in einen sekundären Amidkomplex **E**, welcher weiter in das Produkt und die katalytisch aktive *Bis*(Amido)-Spezies **B** dissoziiert.

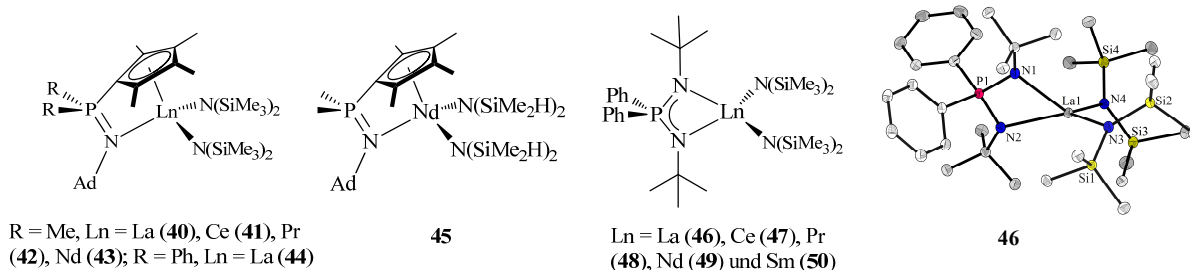
Der Schlüsseltransformationsschritt **C** \rightarrow **E** ist stark von der Konzentration des Substrats, verglichen mit der Konzentration des Produkts, abhängig. Dies könnte die beobachtete Kinetik erster Ordnung erklären. Es schließt aber nicht aus, dass der kritische Dissoziationsschritt des sekundären Amidkomplexes **E** mit der Regeneration des Katalysators **B** zu einer Produktinhibierung führen kann.

Kurz nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse⁵¹ schlugen SADOW und seine Mitarbeiter ebenfalls für die SEM-katalysierte Hydroaminierung einen *noninsertive*-Mechanismus vor.⁸² Zudem wurde eine theoretische Studie zur Magnesiumkomplex-katalysierten Hydroaminierung von TOBISCH untersucht, die nach Rechnungen den vorgeschlagenen Mechanismus von SADOW und Mitarbeiter⁷⁷ befürwortete.⁸³ Eine weitere theoretische Studie unterstützte den von der Gruppe um SCHAFER⁸⁴ ebenfalls vor kurzem vorgeschlagenen *noninsertive*-Mechanismus für die Zirkonium-katalysierte Hydroaminierung.⁸⁵

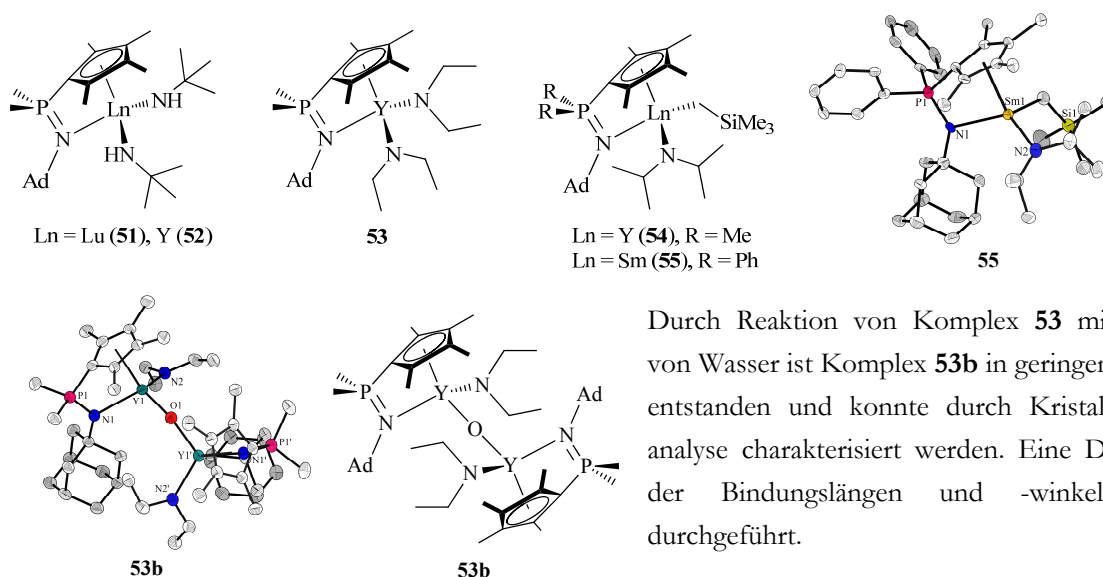
Anhand der zahlreichen Veröffentlichungen, welche in den letzten zwei Jahren zu den mechanistischen Überlegungen der Hydroaminierung von Aminoalkenen erschienen sind, wird deutlich, wie aktuell dieses Thema ist. Der Mechanismus der Hydroaminierung wird weiterhin diskutiert und scheint stark von Komplex und Substrat abhängig zu sein.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Amineliminierung an $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Amiden eine geeignete Syntheseroute für die Darstellung von CpPN- und NPN-SEM-Komplexen ist. Insbesondere gelang durch diese Synthese die Darstellung von Komplexen der frühen und somit der großen und meist schwer handhabbaren SEM (Lanthan bis Samarium). Die Syntheseroute in Toluol bei RT bis 80 °C ist vor allem durch ihre einfache Durchführung und Aufarbeitung besonders vorzuziehen. Für die Darstellung der meisten Komplexe liefen diese Reaktionen selektiv und lieferten reine Produkte in hoher Ausbeute. Die Komplexe **40–50** wurden vollständig charakterisiert und ihre NMR-Spektren, unter anderem die NMR-Spektren der paramagnetischen NPN-Komplexe, ausführlich diskutiert. Zudem wurde die Struktur von Komplex **46** durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Diese bestätigt, dass die Metalle durch die beiden Amidogruppen und einen NPN-Liganden, trotz der sehr niedrigen Koordinationszahl von vier, ausreichend stabilisiert werden.

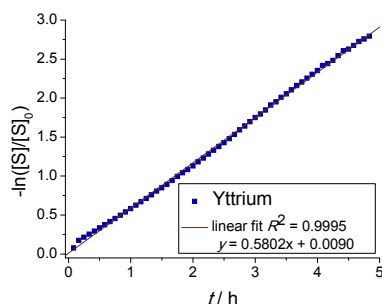
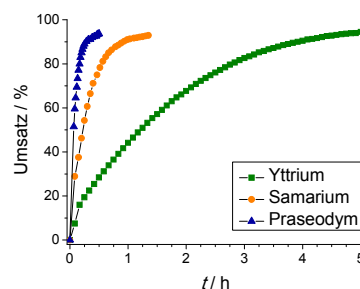


Die Aminolyse eines Alkylkomplexes ist ein Aktivierungsschritt in der katalytischen Olefinhydroaminierung und wurde deshalb mit primären und sekundären Modelaminen genauer untersucht. Durch Reaktion des Yttrium-, Lutetium- oder Samariumalkylkomplexes (**2**, **3** oder **13**) mit $i\text{BuNH}_2$, Et_2NH und $i\text{Pr}_2\text{NH}$ bei Raumtemperatur wurden die Amido-Komplexe **51**, **52** und **53** und die Amido-Alkyl-Komplexe **54** und **55** dargestellt. Letztere entstehen, da sowohl **2**, als auch **13** mit dem größeren SEM Samarium mit nur einem sterisch anspruchsvollen Di-*iso*-propylamin reagieren. Die Komplexe **51–55** wurden vollständig charakterisiert, wobei Komplex **55** zudem strukturell charakterisiert wurde. Die NMR-Spektren und die Molekülstruktur wurden ausführlich diskutiert und mit anderen CpPN-Komplexen verglichen. Komplexe **54** und **55** zeigen besonders interessante NMR-Spektren, wegen der nicht symmetrischen Struktur und des zusätzlichen paramagnetischen Verhaltens bei **55**.



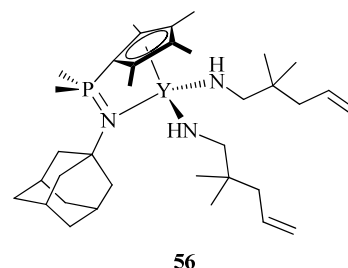
Durch Reaktion von Komplex **53** mit Spuren von Wasser ist Komplex **53b** in geringen Mengen entstanden und konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel wurde durchgeführt.

Die Hydroaminierungsstudie der CpPN-Komplexe $[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Ln(CH_2SiMe_3)_2]$ **1–3** und **5–7** mit dem repräsentativen α,ω -Aminoalken: 2,2-dimethylpenten-4-ylamin zeigte eine hohe katalytische Aktivität der Komplexe in der intramolekularen Hydroaminierung/Zyklisierung. Die katalytischen Experimente unter identischen Bedingungen wiesen einen Trend in der Aktivität von $Lu < Y < Sm < Nd \leq Pr$ entsprechend dem Trend zunehmender SEM-Ionenradien auf. Die Komplexe, die ein SEM mit einem kleinen Ionenradius beinhalten, **1** (Sc) und **2** (Lu) zeigen niedrige katalytische Aktivitäten in der Hydroaminierung/Zyklisierung bei Raumtemperatur, während die Komplexe mit SEM mit größerem Ionenradius **5** (Sm), **6** (Nd) und **7** (Pr) Katalysatoren mit einer hohen Aktivität darstellen. Die katalytische Aktivität steigt dramatisch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur.

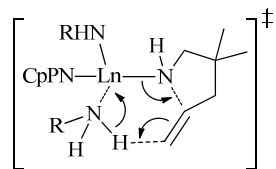


Im Gegensatz zu anderen literaturbekannten SEM-Katalysatoren wurde in dieser Studie nicht die meist beobachtete Abhängigkeit nullter Ordnung der Reaktionsrate von der Substratkonzentration und eine charakteristische Abweichung bei höherem Umsatz beobachtet. Interessanterweise zeigen diese CpPN-Komplexe für alle untersuchten Metalle ein kinetisches Profil mit einer ausgeprägten Abhängigkeit erster Ordnung vom Substrat bis zu hohen Umsätzen.

Die Reaktion des Präkatalysators **3** mit \leq zwei Äquivalenten des Substrats führt zu der schnellen und selektiven Bildung des Substratkomplexes $[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Y(NHCH_2CMe_2CH_2CH=CH_2)_2]$ (**56**). Die katalytisch aktive Spezies **56** wurde durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei Raumtemperatur wurde für **56** keine Zyklisierung beobachtet. Die Addition eines, weiteren, dritten Äquivalents des Amins substrats führt jedoch zur Bildung von freiem Pyrrolidin, während die beobachtete Konzentration des aktiven Katalysators in der Reaktionsmischung konstant blieb.



Die Beobachtungen des ausgeprägten substratabhängigen kinetischen Profils erster Ordnung, die starke Korrelation der Aktivität zum Ionenradius und die höhere Koordinationszahl, welche mit größeren Kationen assoziiert wird, sowie die stöchiometrische Modelreaktion führte zu dem Vorschlag eines konzertierten *noninsertive*-Mechanismus für die Hydroaminierung mit CpPN-Komplexen. In diesem werden in einem sechsgliedrigen Übergangszustand drei Elektronenpaare verschoben und ein primärer Amins substrat-Komplex wird durch einen Ringschluss in einen sekundären Aminprodukt-Komplex konvertiert. Dabei findet eine konzertierte C–N-Bindungsbildung und ein N–H-Bindungsbruch durch einen Protonentransfer von einem koordinierten aciden primären Amin zu dem Olefin statt.



Um den *noninsertive*-Mechanismus für die CpPN-Komplexe zu untermauern, benötigt dieser weitere Unterstützung durch die Messung des kinetischen Isotopeneffekts und durch theoretische Studien. Dennoch zeigen die oben beschriebenen Ergebnisse den Bedarf und die Möglichkeit diese neue Klasse der CG-Komplexe durch Variation der Substituenten am Stickstoff, Phosphor und dem Cp-Ring und der Größe des Metallkations zu designen und die katalytische Hydroaminierung von Substraten, die nicht THORPE-INGOLD aktiviert sind, zu untersuchen.

5.6 Literaturverzeichnis

- (1) R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 33-112.
- (2) S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844-7853.
- (3) O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263-267.
- (4) D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron* **1990**, *9*, 719-726.
- (5) D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1049-1059.
- (6) R. C. Mehrotra, A. Singh, U. M. Tripathi, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1287-1303.
- (7) T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1896-1917.
- (8) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350.
- (9) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- (10) a) M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79-86; b) S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115-122.
- (11) W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, Z. *Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1789-1797.
- (12) M. Allen, H. C. Aspinall, S. R. Moore, M. B. Hursthouse, A. I. Karvalov, *Polyhedron* **1992**, *11*, 409-413.
- (13) a) C. Meermann, G. Gerstberger, M. Spiegler, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2014-2023; b) J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080-3096; c) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858; d) W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 682-688.
- (14) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 735-737.
- (15) H. C. Aspinall, S. R. Moore, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 993-996.
- (16) W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5927-5930.
- (17) H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3229-3234.
- (18) F. Estler, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2003**, *22*, 1212-1222.
- (19) S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2568-2570.
- (20) Y. Mu, W. E. Piers, M.-A. McDonald, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2233-2238.
- (21) a) A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945; b) W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169-181; c) D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581; d) D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2668-2668.
- (22) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.

- (23) A. M. Seyam, B. D. Stubbart, T. R. Jensen, J. J. O'Donnell, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 4029-4035.
- (24) N. K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (25) N. S. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (26) T. Linder, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (27) S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. Mansell, O. St John, *Organometallics* **2007**, *26*, 538-549.
- (28) Weiteres Beispiel: a) J. D. Masuda, K. C. Jantunen, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 1299-1304; b) B. Liu, D. Cui, J. Ma, X. Chen, X. Jing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 834-845.
- (29) T. M. Cameron, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Organometallics* **2004**, *23*, 2995-3002.
- (30) a) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Synlett* **2006**, *8*, 1213-1216; b) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4037-4051.
- (31) E. Lu, Y. Li, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4469-4471.
- (32) a) J. Chu, E. Lu, Z. Liu, Y. Chen, X. Leng, H. Song, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7819-7822; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7677-7680; b) E. Lu, J. Chu, Y. Chen, M. V. Borzov, G. Li, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 743-745; c) E. Lu, Q. Zhou, Y. Li, J. Chu, Y. Chen, X. Leng, J. Sun, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3403-3405.
- (33) G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387-2393.
- (34) J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8630-8633; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8502-8505.
- (35) a) J. C. Gordon, G. R. Giesbrecht, D. L. Clark, P. J. Hay, D. W. Keogh, R. Poli, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Organometallics* **2002**, *21*, 4726-4734; b) D. J. Beetsma, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2003**, *22*, 4372-4374.
- (36) H.-S. Chan, H.-W. Li, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2002**, 652-653.
- (37) a) A. A. Trifonov, M. N. Bochkarev, H. Schumann, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1170-1172; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 1149-1151; b) N. S. Emelyanova, M. N. Bochkarev, H. Schumann, J. Lebel, L. Esser, *Koord. Khim.* **1994**, *20*, 789-793; c) A. G. Avent, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2004**, 2272-2280; d) D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 981-984; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 959-962; e) C.-L. Pan, W. Chen, S. Song, H. Zhang, X. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6344-6346; f) C.-L. Pan, W. Chen, S. Su, Y.-S. Pan, J. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7941-7945.
- (38) a) Z. Xie, S. Wang, Q. Yang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1999**, *18*, 1578-1579; b) S. Wang, Q. Yang, T. C. W. Mak, Z. Xie, *Organometallics* **1999**, *18*, 5511-5517.
- (39) E. Haak, S. Doye, *Chem. unserer Zeit* **1999**, *5*, 296-303.
- (40) Zu den bisher angewandten klassischen Methoden der Aminsynthese gehören die nukleophile Substitution von Alkylhalogeniden, die Aminierung von Alkoholen, die reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen, die Reduktion von Nitrilen, Aziden (diese können durch nukleophile Substitution von Alkylhalogeniden mit Cyaniden und Aziden, ersteres kann ebenfalls durch Hydrocyanierung von Olefinen hergestellt werden) oder Nitroverbindungen, sowie die MICHAEL-Addition von Aminen bzw.

Ammoniak an aktivierte Alkene: J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795-813.

(41) Für Reviews über die katalytische Hydroaminierung siehe: a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704; b) M. Nobis, B. Driessen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985; c) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114; d) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2812-2814; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708-2710; e) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; f) K. C. Hultzsich, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391; g) K. C. Hultzsich, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819-1824; h) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105-5118; i) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; j) T. E. Müller, K. C. Hultzsich, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.

(42) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349-359.

(43) R. Taube, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1996**.

(44) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795-813.

(45) a) T. J. Marks, M. R. Gagné, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109; b) M. R. Gagné, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1990**, *9*, 1716-1718; c) M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294.

(46) Repräsentative Beispiele sind: a) A. G. Trambitas, T. K. Panda, J. Jenter, P. W. Roesky, C. Daniliuc, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2435-2446; b) L. J. E. Stanlake, L. L. Schafer, *Organometallics* **2009**, *28*, 3990-3998; c) E. Lu, W. Gan, Y. Chen, *Organometallics* **2009**, *28*, 2318-2324; d) A. V. Pawlikowski, A. Ellern, A. D. Sadow, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8020-8029; e) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606-3616; f) D. V. Gribkov, K. C. Hultzsich, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759; g) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4391-4393; h) J.-S. Ryu, T. J. Marks, F. E. McDonald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1038-1052; i) S. Hong, A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15878-15892; j) V. M. Arredondo, S. Tian, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3633-3639; k) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757-1771; l) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Organometallics* **1998**, *17*, 1452-1454; m) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241-10254.

(47) J.-S. Ryu, G. Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12584-12605.

(48) a) R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 1080; b) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, *119*, 305; c) M. E. Jung, J. Gervay, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 224; d) für einen Review über den THORPE-INGOLD-Effekt siehe: P. G. Sammes, D. J. Weller, *Synthesis* **1995**, 1205-1222.

(49) a) M. E. Jung, *Synlett* **1990**, 186-190; b) M. E. Jung, J. Gervay, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 224-232; c) S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2466-2468.

(50) W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167-2179.

(51) N. K. Hangaly, A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4544-4554.

(52) a) G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927; b) K. Dehnicke, A. Greiner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1389-1392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1340-1354.

- (53) a) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3486-3495; b) C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. v. Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2004**, *23*, 936-939.
- (54) D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5182-5197.
- (55) K. T. K. Chan, L. P. Spencer, J. D. Masuda, J. S. J. McCahill, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 381-390.
- (56) C. Imrie, T. A. Modro, P. H. v. Rooyen, C. C. P. Wagner, K. Wallace, H. R. Hudson, M. McPartlin, J. B. Nasirun, L. Powroznyk, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41-46.
- (57) a) S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718-725; b) S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814-4822.
- (58) S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (59) Folgender Ausschnitt stammt zum Teil aus: W. J. Evans, B. L. Davis, G. W. Nyce, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 89-95: [$\{(C_5Me_5)_2La\}_2(\mu-O)$], [$\{(C_5Me_5)_2Sm(NC_5H_5)\}_2(\mu-O)$], [$\{(C_5Me_4Et)_2Gd\}_2(\mu-O)$], [$\{(C_5Me_4Pr)_2Sm\}_2(\mu-O)$], [$\{(C_5Me_5)_2Nd(NC_5H_4NC_4H_8)\}_2(\mu-O)$].
- (60) W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 405-409.
- (61) W. J. Evans, S. L. Gonzales, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 41-44.
- (62) a) [$\{(C_5Me_5)_2Y\}_2(\mu-O)$]: S. N. Ringelberg, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 1759-1765; b) [$\{(C_5Me_5)_2Nd\}_2(\mu-O)$]: T. D. Tilley, A. L. Rheingold, M. B. Allen, *Private Mitteilung an das CCDC*, **1996**; c) [$\{(C_5Me_5)_2Ce\}_2(\mu-O)$]: W. J. Evans, D. B. Rego, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10790-10798; d) [$\{(C_5H_5)_2Yb(OPnBu_3)\}_2(\mu-O)$]: G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. C. Junk, A. Philosofo, P. A. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 201-210; e) [$\{(C_9H_7)_2Sm(thf)\}_2(\mu-O)$]: W. J. Evans, T. S. Gummersheimer, J. W. Ziller, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 437-447; f) [$\{(C_5Me_5)_2Sm(CNtBu)\}_2(\mu-O)$]: W. J. Evans, D. K. Drummond, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1693-1703; g) [$\{(C_5H_4Me)_2Yb(thf)\}_2(\mu-O)$]: M. Adam, G. Massarweh, R. Dieter Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, C33-C37; h) [$\{(C_5H_5)_2Lu(thf)\}_2(\mu-O)$]: H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C49-C52; i) [$\{(C_5Me_5)_2Ce(thf)\}_2(\mu-O)$]: B.-J. Deelman, M. Booiij, A. Meetsma, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics* **1995**, *14*, 2306-2317; j) [$\{(C_5Me_4H)_2Sc\}_2(\mu-O)$]: S. Demir, S. E. Lorenz, M. Fang, F. Furche, G. Meyer, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11151-11158; k) [$\{(C_5Me_5)_2Y(Et_2O)\}_2(\mu-O)$]: H. Schumann, A. Heim, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Organometallics* **2002**, *22*, 118-128; l) [$\{(C_5Me_5)_2Sm(NCCMe_3)\}_2(\mu-O)$]: W. J. Evans, E. Montalvo, S. E. Foster, K. A. Harada, J. W. Ziller, *Organometallics* **2007**, *26*, 2904-2910; m) [$\{(C_5H_4)_2Yb(thf)\}_2(\mu-O)$]: C. Zhang, R. Liu, J. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5867-5877.
- (63) a) [$\{Sm\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)\}_2(\mu-O)$]: E. D. Brady, D. L. Clark, D. W. Keogh, B. L. Scott, J. G. Watkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7007-7015; b) A. J. Wooles, O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2010**, *29*, 2315-2321; c) J. Hao, H. Song, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 3100-3104; d) J. Guan, T. Dubé, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 4820-4827; e) F. Han, J. Zhang, Y. Han, Z. Zhang, Z. Chen, L. Weng, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1774-1781.

- (64) R. Alsfasswe, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, E. Riedel Hrsg., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- (65) a) E. D. Brady, D. L. Clark, J. C. Gordon, P. J. Hay, D. W. Keogh, R. Poli, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6682-6690; b) J. Sundermeyer, A. Khvorost, K. Harms, *Acta Cryst. E*, **2004**, m1117-m1119.
- (66) R. K. Minhas, Y. Ma, J.-I. Song, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1866-1873.
- (67) T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270-4279.
- (68) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (69) Für Details vgl. Experimenteller Teil.
- (70) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5339-5346.
- (71) S. Bambirra, H. Tsurugi, D. v. Leusen, B. Hessen, *Dalton Trans.* **2006**, 1157-1161.
- (72) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796-4810.
- (73) D. V. Gribkov, F. Hampel, K. C. Hultsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4091-4101.
- (74) A. Otero, A. Lara-Sánchez, C. Nájera, J. Fernández-Baeza, I. Márquez-Segovia, J. A. Castro-Osma, J. Martínez, L. F. Sánchez-Barba, A. M. Rodríguez, *Organometallics* **2012**, *31*, 2244-2255.
- (75) K. A. Rufanov, A. R. Petrov, V. V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- (76) B. D. Stubbart, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149-6167.
- (77) J. F. Dunne, D. B. Fulton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17680-17683.
- (78) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2011**, *30*, 1493-1506.
- (79) K. Manna, S. Xu, A. D. Sadow, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1905-1908; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1865-1868.
- (80) L. E. N. Allan, G. J. Clarkson, D. J. Fox, A. L. Gott, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15308-15320.
- (81) a) S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13814-13824 und Referenzen dort; b) S. Tobisch, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 249-261.
- (82) K. Manna, M. L. Kruse, A. D. Sadow, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 1637-1642.
- (83) S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14974-14986.
- (84) D. C. Leitch, R. H. Platel, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15453-15463.
- (85) S. Tobisch, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3786-3795.

6 REAKTIVITÄT DER SEM- ALKYLE UND POLYMERISATIONSKATALYSE

6.1 Inhaltsverzeichnis

6	REAKTIVITÄT DER SEM-ALKYLE UND POLYMERISATIONSKATALYSE	147
6.1	Inhaltsverzeichnis.....	147
6.2	Einleitung.....	149
6.2.1	SEM-Amidinato- und Guadinatokomplexe.....	149
6.2.2	SEM-Alkynylkomplexe.....	150
6.2.3	SEM-Hydridokomplexe.....	150
6.2.4	Kationische SEM-Komplexe.....	151
6.2.5	Polymerisation mit SEM-Komplexen	152
	Isoprenpolymerisation mit SEM-Komplexen.....	152
	Styrolpolymerisation mit SEM-Komplexen.....	154
	Methylmethacrylatpolymerisation mit SEM-Komplexen	155
	Lactid- und Lactonpolymerisation mit SEM-Komplexen	155
6.3	Aufgabenstellung.....	158
6.4	Ergebnisse und Diskussion.....	159
6.4.1	Reaktivitätsstudien an Alkylkomplexen	159
	Umsetzung mit Di- <i>iso</i> -propylcarbodiimid	159
	Umsetzung mit Phenylacetylen	162
	Umsetzung mit Phenylsilan und H ₂	165
	Umsetzung mit CO	166
	Umsetzung mit Chloroform	169
	Umsetzung mit N,N-Dimethylanilinium- <i>tetrakis</i> (pentafluorophenyl)borat	172
6.4.2	Polymerisation.....	178
	Isopren-Polymerisation.....	178
	Styrol-Polymerisation	182
	Methylmethacrylat-Polymerisation	183

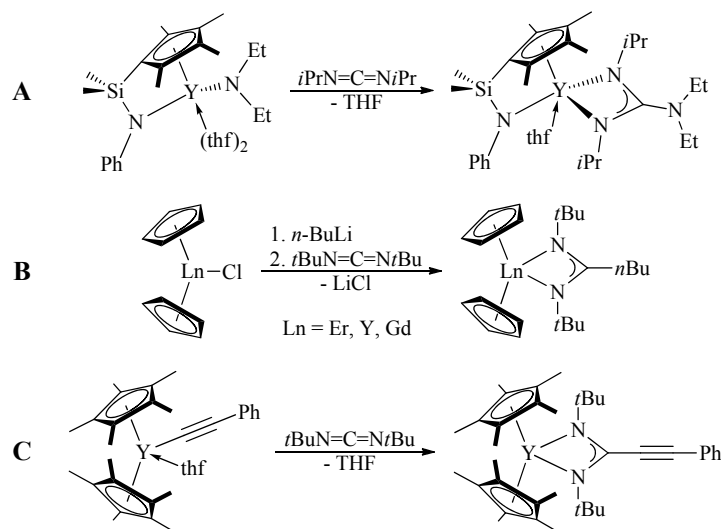
	L,L-Dilactid-Polymerisation	183
	ϵ -Caprolacton-Polymerisation	185
6.5	Zusammenfassung	188
6.6	Literaturverzeichnis.....	192

6 REAKTIVITÄT DER SEM- ALKYLE UND POLYMERISATIONSKATALYSE

6.2 Einleitung

6.2.1 SEM-Amidinato- und Guadinatokomplexe

Amidinat- $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ und Guadinat-Anionen $[\text{RNC}(\text{NR}')_2]^-$ haben zahlreiche Anwendungen als monoanionische *N,N*-Chelatliganden in der metallorganischen Chemie und in der Katalyse mit SEM.¹ Ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften können leicht durch die Substituenten an den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen verändert werden. Zudem sind homoleptische Amidinato-SEM-Verbindungen thermisch stabil und z. T. sogar sublimierbar.² Um diese darzustellen können die klassischen Syntheserouten beschrieben werden, bei denen die Amidinate oder Guadinate in einer Salz-,³ Alkan-⁴ oder Amineliminierung⁵ umgesetzt werden. Bei der Salzeliminierung können die deprotonierten Liganden aus Carbodiimiden, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$, durch z. B. Li- oder Na-Alkyle oder -Amide dargestellt werden.^{2,6} Durch die Insertion von Carbodiimiden in eine $\text{Ln}-\text{N}$ -⁷ (Schema 1, **A**) oder $\text{Ln}-\text{C}$ -Bindung^{8,9} (Schema 1, **B** und **C**) können ebenfalls Guadinato- und Amidinatokomplexe dargestellt werden.



Schema 1: Insertion von Carbodiimiden in $\text{Ln}-\text{N}$ - (**A**),^{7a} $\text{Ln}-\text{C}$ -Alkyl- (**B**)^{8d} oder $\text{Ln}-\text{C}$ -Alkynyl-Bindungen (**C**).^{9a}

Carbodiimide, die neben PhNCO , PhNCS , CO_2 , COS , und CS_2 zu der Familie der Heterocumulene gehören, sind wichtige Substrate für metallbasierte Reaktivitätsstudien. Durch deren Insertion in eine

Ln–C- oder Ln–N-Bindung kann die Koordinationssphäre von metallorganischen Komplexen leicht verändert werden. Verglichen mit den isoelektronischen Substraten wie CO₂ oder PhNCO bieten Carbodiimide eine erhöhte sterische Kontrolle und liefern zwei stark donierende Stickstoffatome.

6.2.2 SEM-Alkynylkomplexe

Alkynylkomplexe der SEM können durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellt werden.¹⁰ Wesentlich leichter durchzuführen sind jedoch Eliminierungsreaktionen, bei denen das terminale Alkin mit dem entsprechenden Alkyl-, Amido- oder Hydridokomplex umgesetzt wird, was auch *in situ* möglich ist. Die Alkynyle sind für ihre Vielzahl verschiedener Bindungsmodi bekannt. Das Einnehmen eines bestimmten Bindungsmodus ist die Folge eines feinen Wechselspiels des sterischen Anspruches um das SEM-Zentrum und der elektronischen Eigenschaften des Alkynylsubstituenten. Werden neben den Alkynyl-Gruppen andere sterisch stark anspruchsvolle Liganden¹¹ und koordinierende Lösungsmittel wie THF, DME oder Py^{9a,10a,12} verwendet, so werden monomere Verbindungen mit terminalen Alkynylliganden erhalten (Schema 1, **C** und Abb. 1, **D**). Bei mangelndem sterischen Anspruch am Metallzentrum neigen Alkynyl-Komplexe jedoch dazu, zu dimerisieren, weshalb die meisten bekannten Alkynylkomplexe als Dimere vorliegen. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie diese dimerisieren können: Erstens durch Verbrückung allein über die terminalen Alkynylkohlenstoffatome^{9b,c,13} (Abb. 1, **E**), zweitens über ein verbrückendes Butatriendiyl-Fragment, welches die Folge einer Kopf zu Kopf-Kupplung der Alkynyle ist^{11c,14} (Abb. 1, **F**).

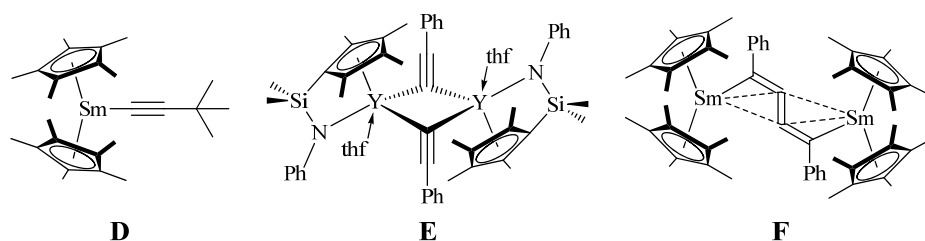
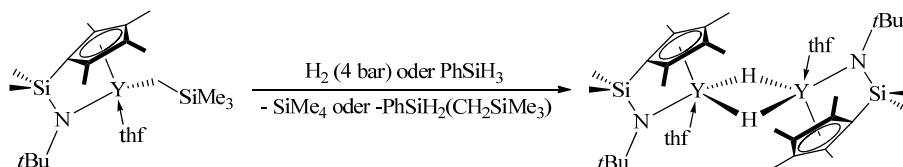


Abb. 1: Verschiedene Bindungsmodi von SEM-Alkynylkomplexen: terminal (**D**),^{11c} μ -verbrückt (**E**)^{13a} und durch ein Butatriendiyl-Fragment verknüpft (**F**).^{14c}

6.2.3 SEM-Hydridokomplexe

Die Zahl der SEM-Hydridokomplexe^{1a,15} hat in den letzten Jahrzehnten enorm zugenommen. Ihre besondere Reaktivität und ihre wichtige Rolle in einer Vielzahl von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen sowie ihre Variation an faszinierenden strukturellen und chemischen Eigenschaften erklären das besondere Interesse an dieser Verbindungsklasse. Wegen des geringen sterischen Anspruches des Hydridoliganden neigen SEM-Hydride häufig zur Bildung von Dimeren oder Cluster-Verbindungen. Seit der Entdeckung der ersten SEM-Hydride in den frühen 1980er Jahren¹⁶ wurde eine große Anzahl an SEM-Monohydrido-, Dihydrido-, Polyhydrido-Komplexe mit meist verbrückenden, seltener terminalen Hydrido-Liganden synthetisiert und ihre Reaktivität untersucht.^{1a,15}

SEM-Hydride werden meist durch die Reaktion von SEM-Alkylen mit Wasserstoff oder mit Phenylsilan (PhSiH₃) in einer σ -Bindungsmethatase dargestellt (Schema 2), sie können jedoch auch durch andere Reaktionen, wie die Umsetzung von Halogeniden mit Hydriden wie Aluminiumhydrid (LiAlH₄ oder NaAlH₄) und Natriumhydrid, oder durch eine β -H-Eliminierung dargestellt werden.^{1a,15} Viele der SEM-Hydridoverbindungen beinhalten einen Cp-Liganden. Ein Beispiel eines CpSiN-Hydridokomplexes ist in Schema 2 dargestellt.¹⁷



Schema 2: Darstellung eines CpSiN-CG-Hydridokomplexes.

6.2.4 Kationische SEM-Komplexe

Aufgrund der zunehmenden Erfolge, die mit kationischen Alkylkomplexen der Metalle der Gruppe 4 als Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisationen erreicht wurden,¹⁸ stieg auch das Interesse an kationischen Komplexen der SEM.¹⁹ Neue Studien zeigen, dass kationische SEM-Alkyle hoch effiziente Katalysatoren bei der Polymerisation und Copolymerisation von verschiedenen Olefinen und bei der Polymerisation von konjugierten Dienen sind. Isolierte und strukturell definierte kationische SEM-Komplexe werden daher vermehrt untersucht. Diese erlauben das Studium von wichtigen Faktoren, welche die Polymerisationsergebnisse beeinflussen, wie z. B. die Aktivität und Stereoselektivität bei der Polymerisation von konjugierten Dienen.

Die Zahl literaturbekannter kationischer SEM-Alkylkomplexe ist bisher relativ gering.^{19a} Schwierigkeiten bereiten unter anderem die geringe Zahl chemisch stabiler Ausgangsstoffe $[Ln(L)R_2]$ und die hohe Reaktivität dieser Komplexsysteme. Zudem sind die großen Metallzentren stark elektropositiv, die kationischen Komplexe koordinativ ungesättigt und höchst oxophil. Mit der Entwicklung schwach koordinierender Anionen (*weakly coordinating anion*, abk. *WCA*) wie z. B. $[BPh_4]^-$ oder $[B(C_6F_5)_4]^-$ hat sich ein rasanter Fortschritt ergeben. Diese zeichnen sich durch eine diffuse Ladungsverteilung aus und besitzen nur äußerst schwache Donoratome, die nicht direkt an das Metallzentrum koordinieren.²⁰ So wurde der erste kationische SEM-Alkylkomplex $[La(\eta^5-Cp^*)\{CH(SiMe_3)_2\}(\mu-Ph)_2BPh_2]$ erst 1992 beschrieben.²¹

Beispiele von kristallographisch charakterisierten kationischen *Mono*-Cp-Alkylkomplexen, in denen das *WCA* durch Lösungsmittelmoleküle (meist THF) vom kationischen Komplex getrennt ist, sind in Abb. 2 (**G** und **H**) dargestellt.²² Von der Arbeitsgruppe um CUI wurde zudem ein kationischer NPN-SEM-Alkylkomplex NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 2, **I**).²³

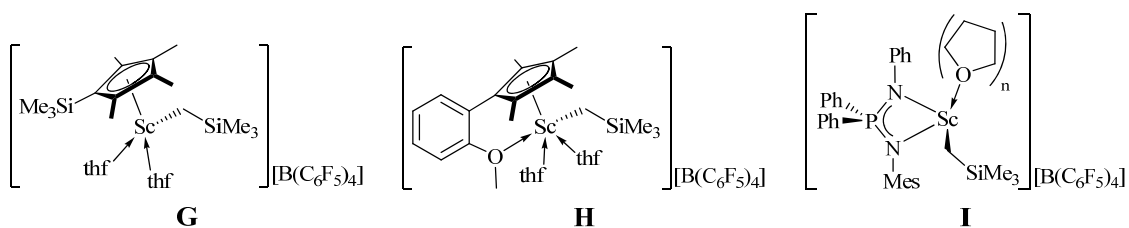


Abb. 2: Beispiele kristallographisch charakterisierter kationischer *Mono*-Cp-SEM-Alkylkomplexe (**G**, **H**) und eines NMR-spektroskopisch charakterisierten NPN-SEM-Alkylkomplexes (**I**).

Das Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaaren und solvatgetrennten Ionenpaaren ist von immenser Wichtigkeit für die Zugänglichkeit der *active site* und somit für die katalytische Aktivität der SEM-Komplexe. Literaturbekannt sind auch Verbindungen in denen das *WCA* mit dem Metallzentrum wechselwirkt. Beispiele von solchen kristallographisch charakterisierten kationischen *Mono*-Cp-Alkylkomplexen sind in Abb. 3 dargestellt (**J**,²⁴ **K**²⁵).

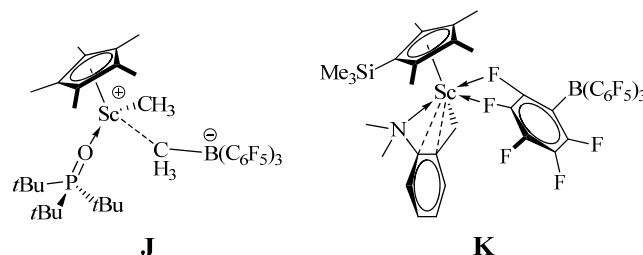


Abb. 3: Beispiele kristallographisch charakterisierter kationischer *Mono*-Cp-SEM-Komplexe in denen Kontaktpaare vorliegen.

6.2.5 Polymerisation mit SEM-Komplexen

Die Entwicklung der homogenen *single-site* Polymerisationskatalyse hat einen neuen Pfad zu der Synthese von polymeren Materialien mit kontrollierten Mikrostrukturen und gewünschten Eigenschaften ermöglicht. SEM-Komplexe sind in der Lage, eine Polymerisation von polaren und unpolaren Monomeren zu initiieren. Mit geeigneten Katalysatoren werden sowohl Homopolymere als auch Copolymere²⁶ mit kontrollierten Mikrostrukturen hergestellt. Zahlreiche Übersichtsartikel dokumentieren die rasante Entwicklung von SEM-Katalysatoren für die Polymerisation seit den 80er Jahren.^{15a,19b,g,27}

Isoprenpolymerisation mit SEM-Komplexen

Als erstes sei die 1,3-Dien-Polymerisation erläutert, deren prominenteste Monomere Butadien²⁸ und Isopren sind. Bei der Polymerisation von Isopren können die Verknüpfungen unterschiedlich erfolgen. Dadurch sind mehrere Isomere des Polyisoprens (PIP) möglich (Abb. 4). Sowohl bei 1,2-PIP, als auch bei 3,4-PIP bildet sich ein Stereozentrum und die Polymerkette kann daher einen isotaktischen, syndiotaktischen oder ataktischen Charakter haben. Die 1,4-Verknüpfung kann zum *cis*- oder zum *trans*-Isomer führen.

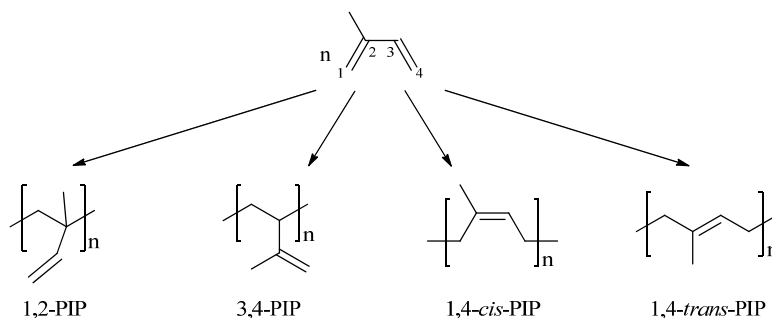


Abb. 4: Mögliche isomere Produkte der Polymerisation von Isopren.

Die Eigenschaften von PIP sind stark von der Konfiguration bzw. der Konfigurationsverteilung abhängig. Die Mikrostruktur wird durch das Polymerisationsverfahren, insbesondere durch die Wahl der Initiatorsysteme bestimmt. PIP ist die synthetisch dargestellte Variante des Naturkautschuks. Chemisch betrachtet besteht Naturkautschuk zu über 98% aus 1,4-*cis*-PIP,²⁹ mit hohen Molekulargewichten ($2\text{--}4 \cdot 10^5$ g/mol) und einer breiten Molekulargewichtsverteilung (PDI) von 3–10.²⁹ Großtechnisch wird PIP durch anionische Polymerisation von Isopren mit BuLi hergestellt. Durch die Wahl des Lösungsmittels lässt sich die Mikrostruktur des Polymers kontrollieren.³⁰ In Kohlenwasserstoffen z. B. wird PIP mit 1,4-*cis*-Anteilen von über 95% produziert.^{31,29} Verwendung findet das viskoelastische PIP

hauptsächlich als Ausgangsstoff für Elastomere, in die es durch Vulkanisation mit Schwefel überführt wird. Der Vernetzungsgrad durch die Schwefelbrücken bestimmt den Härtegrad des Elastomers und erlaubt eine Vielzahl an Anwendungsgebieten, die von der Textilherstellung, von Schuhsohlen und Dichtungen über OP-Handschuhe bis hin zu Autoreifen (ca. 70% des aus natürlichem Latex hergestellten Kautschuks) reichen.^{29,32}

Als Einkomponenten-Katalysatoren sind SEM-Komplexe im Allgemeinen in der Polymerisation von 1,3-Dienen wegen der Bildung des stabilen η^3 -Allyl-Komplexes inaktiv.^{19g,33,34} Jedoch können diese Komplexe durch Zugabe von Co-Katalysatoren als exzellente katalytische Systeme für die Polymerisation von Butadien und Isopren dienen.

Die hierbei eingesetzten heterogenen Mehrkomponenten-ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren basieren auf SEM-Alkoxiden und -Carboxylaten. Unter dem Einfluss von Aluminiumalkylhalogeniden (z. B. Et_2AlCl oder EtAlCl_2) und Aluminiumalkylen oder Aluminiumalkyl-hydriden katalysieren sie die *cis*-1,4-selektive Polymerisation von Dienen. Die auf Neodymcarboxylat basierenden Systeme finden industriell bei der Darstellung von PIP in Katalysatormischungen Anwendung, obwohl, weil mehrere katalytisch aktive Spezies im System vorhanden sind, PIP mit weniger als 98% 1,4-*cis*-Taktizität und einer schlecht kontrollierbaren, breiten Molekulargewichtsverteilungen entsteht.³⁵ 2005 berichteten die Arbeitsgruppen um OKUDA³⁶ und HOU³⁷ über kationische *single-site* Katalysatoren, die eine kontrollierte und hoch selektive Isopren-Polymerisation ermöglichen. Diese Systeme basieren auf SEM-Komplexen mit mindestens einer Alkylgruppe, welche abstrahiert werden kann, wodurch der Komplex in eine kationische Spezies überführt wird. Meist wird dies durch Borate, wie $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ erreicht (vgl. Kapitel 6.2.4). In einigen Fällen sind die generierten kationischen Spezies selber bereits aktiv in der Isoprenpolymerisation.^{36,38} In der Regel wird jedoch die tatsächlich katalytisch aktive Spezies durch die Reaktion der kationischen Komplexe mit Aluminiumorganylen, wie $\text{Al}i\text{Bu}_3$, erreicht. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei dieser um einen heterometallischen zweikernigen μ -Alkyl- oder Hydrido-verbrückten Komplex handelt.^{38,39} Solche bimetalischen Ln-Al -Komplexe konnten von der Gruppe um CUI NMR-spektroskopisch identifiziert werden (Abb. 5, **L**,²³ **M**⁴⁰).

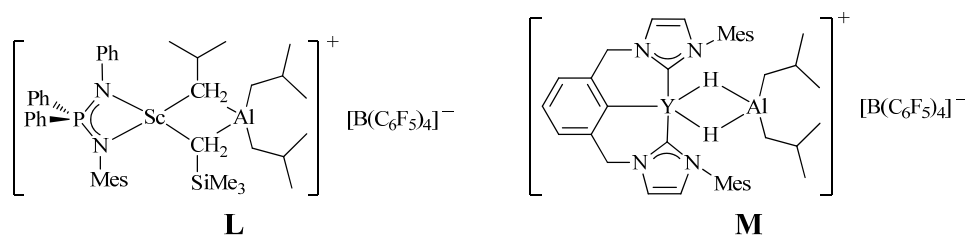
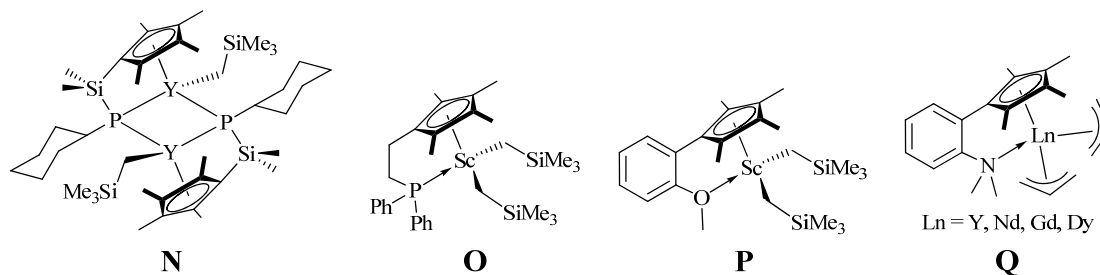


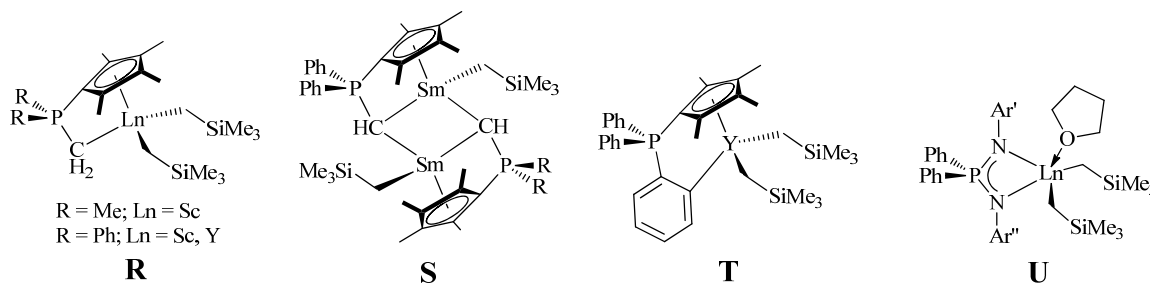
Abb. 5: Beispiele NMR-spektroskopisch charakterisierter katalytisch aktiver Spezies.

SEM-basierte Katalysatorsysteme haben schon häufig ihr Potential in der PIP-Synthese unter Beweis gestellt.^{22,41} Sie sind in der Lage Polymere mit hoher 1,4-*cis*-,^{28f,42} oder 1,4-*trans*-Selektivität zu generieren.⁴³ Auch isotaktisches 3,4-Polyisopren, das eine wichtige Komponente in Hochleistungsgummi darstellt, konnte in hoher Reinheit erhalten werden.^{37,42,40,44}

Komplexe mit einem Cp-Ring und einer damit verbrückten Donorfunktion wurden ebenfalls erfolgreich in der Isopren-Polymerisation eingesetzt (Abb. 6, **N**,³⁷ **O**,²² **P**,²² **Q**⁴¹).

Abb. 6: Beispiele eingesetzter *Mono-Cp*-Komplexe in der kationischen Isoprenpolymerisation.

In der eigenen Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER wurden *CpPC-CG*-Alkyl-Komplexe durch HILLESHEIM⁴⁵ (Abb. 7, **R** und **S**) und homoleptische chelatstabilisierte Arylverbindungen des Yttriums und Scandiums sowie ein Yttrium-Halbsandwich-Komplex durch THOMAS⁴⁶ (Abb. 7, **T**) erfolgreich in der Isoprenpolymerisation getestet. Von den Arbeitsgruppen um CUI und HOU wurden zudem mehrere *NPN-bis*(Alkyl)-Komplexe (Abb. 7, **U**) der SEM erfolgreich in der Isoprenpolymerisation eingesetzt.^{23,44b}

Abb. 7: Beispiele eingesetzter *Mono-Cp*- und *NPN*-Komplexe in der kationischen Isoprenpolymerisation.

Die koordinative Polymerisationskatalyse verläuft nach einem Additions-Insertionsmechanismus. In der wachsenden Polymerkette bindet der Katalysator an die endständige Allylgruppe; in diese Bindung inseriert eine koordinativ gebundene Isopreneinheit. Die Kontrolle der *cis-trans*-Stereoselektivität in der 1,4-Polymerisation ergibt sich aus der Struktur der terminalen Allylgruppe, wobei durch die *syn-/anti*-Isomerisierung des terminalen η^3 -Allylkomplexes *via* den η^1 -gebundenen Zustand eine *syn-/trans*- bzw. *anti-/cis*-Selektivität folgt.^{22,38,41,44c}

Styrolpolymerisation mit SEM-Komplexen

Polystyrol (PS), einer der meist verwendeten Kunststoffe, kann je nach Polymerisationsart (radikalisch, anionisch oder Koordinationspolymerisation) eine ataktische, syndiotaktische oder isotaktische Mikrostruktur besitzen.⁴⁷ Syndiotaktisches Polystyrol (*syn*-PS) ist ein vielversprechendes polymeres Material für eine Vielzahl an Anwendungen in der Industrie und in technischen Kunststoffen. Dieser Thermoplast besitzt gute physikalische Eigenschaften für Anwendungen, z. B. einen hohen Schmelzpunkt (ca. 270 °C), hohe Kristallinität und eine exzellente Hitze- und relativ gute Chemikalienbeständigkeit.⁴⁸

ISHIHARA und Mitarbeiter synthetisierten im Jahr 1986 erstmals *syn*-PS durch die Verwendung von homogenen Titankatalysatoren ($\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$).⁴⁹ Die ersten effektiven SEM-Komplexe für die Styrol-Polymerisation zur Darstellung von reinem *syn*-PS waren die Allyl-*ansa*-Metallocen-Katalysatoren der Zusammensetzung $[\{\text{Flu-CMe}_2\text{-Cp}\}\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{thf})]^{50}$ und die kationischen Halbsandwich-SEM-Alkyl-Katalysatorsysteme des Typs $[(\text{Cp}^*\text{SiMe}_3)\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{51}$ welche unabhängig voneinander von den Gruppen um CARPENTIER und um HOU 2004 erschlossen wurden. Diese Erfolge

regten das wissenschaftliche Interesse stark an, SEM-Katalysatoren für die hoch stereospezifische Polymerisation von Styrol zu entwickeln.⁵² In vielen Publikationen wurde gezeigt, dass kationische SEM-Komplexe des Typs $[L\text{LnR}]^+$ (L = monoanionischer Ligand, R = Alkyl- oder Allyl-Gruppe), die eine $\text{Ln}-\text{C}-\sigma$ -Bindung besitzen, häufig hoch effiziente Katalysatoren sind. Zudem wurde über viele SEM-Komplexe für die stereospezifische Copolymerisation von Styrol mit anderen Monomeren, z. B. Ethen,^{51,52c,53} Butadien^{52g,28g,54} und Isopren⁵⁵ berichtet.

Methylmethacrylatpolymerisation mit SEM-Komplexen

Polymethylmethacrylat (PMMA) ist ein sehr wichtiger Vertreter der Gruppe der Polyacrylate. Als transparenter Thermoplast wird es häufig als leichte (ca. 50% der Dichte von Glas) und splittersichere Alternative zu Glas, sogenanntes Plexiglas®, verwendet. Andere wichtige Anwendungen sind Farben, Lacke und, wegen der höheren Transparenz als Glas, optische Geräte. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) wird je nach Reaktionsbedingungen PMMA verschiedener Taktizität (ataktisch, syndiotaktisch und isotaktisch) erhalten.

Die erste organo-SEM-initiierte lebende Polymerisation von MMA wurde im Jahr 1992 von YASUDA *et al.* vorgestellt.⁵⁶ Diese verwendeten $[\text{Cp}^*\text{SmH}]_2$ als Initiator, das syndiotaktisches PMMA mit einer Polydispersität von 1.02–1.04 für $M_n > 100\,000$ hervorbringt. Der Katalysator erzielt hohe Ausbeuten in kurzen Reaktionszeiten und ist über einen breiten Temperaturbereich (–78 bis 60 °C) aktiv. Bei sehr niedrigen Temperaturen übertrifft die Syndiotaktizität des Polymers 95%. Seitdem ist die Polymerisation von MMA über den Koordinations-Mechanismus ein begehrtes Forschungsthema. Achirale und chirale Lanthanocen(III)-Komplexe vom Typ $[\text{Cp}_2\text{LnR}]$ wurden als hoch effiziente Präkatalysatoren für die lebende Polymerisation von MMA in der Darstellung von syndiotaktischem PMMA publiziert. Zudem wurden viele weitere SEM-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden und $\text{Ln}-\text{C}$ - (Alkyl-, Allyl- oder Benzyl-Gruppe), $\text{Ln}-\text{N}$ - (Amido), oder $\text{Ln}-\text{H}$ -Bindungen in der spezifischen Polymerisation von MMA untersucht.^{27,15i,57}

In dem anerkannten Mechanismus verläuft die Polymerisation über eine Metall-Enolat-Zwischenstufe. Durch MICHAEL-Addition eines koordinierenden MMA-Moleküls findet das Wachstum der Polymerkette statt. Das resultierende syndiotaktische PMMA besitzt durch die lebende Polymerisation eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung.^{26,56}

Mit solchen Komplexsystemen konnten zudem Blockcopolymere und sogar Triblockcopolymere (ABA-Typ), z. B. Poly(MMA-co-ethylen-co-MMA),^{57b,58} von polaren Monomeren, z. B. MMA, Alkylacrylat oder ϵ -Caprolacton mit Ethen hergestellt werden.²⁶

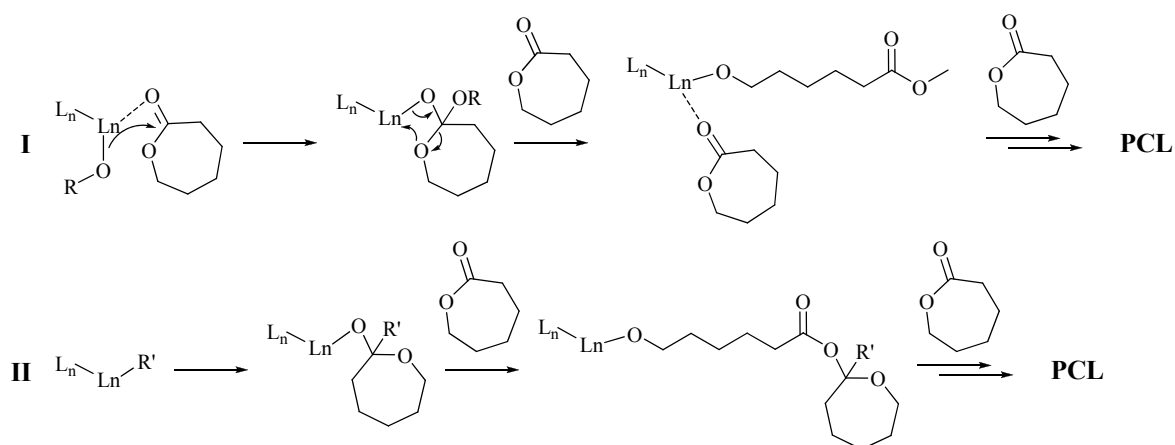
Lactid- und Lactonpolymerisation mit SEM-Komplexen

Bioabbaubare Polymere⁵⁹ auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewinnen gegenüber den petrochemischen Alternativen zunehmend an Bedeutung. Aliphatische Polyester wie Poly- ϵ -caprolacton (PCL)⁶⁰ und Polylactid (PLA)⁶¹ stellen gut untersuchte, kommerziell verfügbare, bioabbaubare und bioresorbierbare polymere Materialien dar. So etsteht z. B. bei der Hydrolyse von Poly-L-Lactid (L-PLA) im physiologischen Medium die nicht toxische Komponente Milchsäure, welche durch den Citratzyklus als Wasser und Kohlendioxid eliminiert wird.⁶¹ Polycaprolacton (PCL) weist zudem eine sehr gute Kompatibilität mit anderen Polymeren für Polymerblends auf. Folglich finden Polyester vor allem in der

Medizin vermehrt Anwendung als orthopädische Stützmaterialien, medizinisches Nahtmaterial und Wundabdeckungen sowie als Implantate, Stents oder Wirkstofftransporter für die kontrolliert verzögerte Wirkstoffabgabe durch den gezielten Polymerabbau. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet stellt die Verpackungsindustrie dar.⁶² Hinzu kommt, dass L-Lactid durch Fermentation von nachwachsenden Rohstoffen wie Mais und Zuckerrüben erhalten werden kann.⁶¹

Diese Polyester können durch klassische Polykondensation dargestellt werden, z. B. Polycaprolacton aus 6-Hydroxyhexansäure.⁶⁰ Da eine Polykondensation eine Gleichgewichtsreaktion ist, muss kontinuierlich das gebildete Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt werden und die erreichbaren Molekulargewichte sind begrenzt. Daher werden diese Polymere am Besten durch die ringöffnende Polymerisation (ROP) des zyklischen Esters synthetisiert. Der meistverwendete Katalysator ist Zinn(+II)-dioctanoat, der sich durch seine geringen Kosten und seine hohe Aktivität auszeichnet.⁶³ Nachteile sind allerdings, dass der Katalysator nach der Reaktion im Polymer verbleibt und während der Polymerverarbeitung *Trans*esterifikationsreaktionen katalysiert, welche den Polymerabbau beschleunigen und zusätzliche Stabilisatoren notwendig machen.⁶⁴ Die cytotoxischen Eigenschaften des Sn(II)octanoats schließen zudem die Verwendung des gewonnenen Polylactids für medizinische Zwecke aus. SEM-Komplexe stellen durch ihre starke LEWIS-Acidität und ihre hohe Oxophilie attraktive, wenig toxische Katalysatoren dar.⁶⁵ Die ersten Versuche wurden von MCLAIN *et al.* beschrieben, der am Beispiel von Yttriumalkoxiden und Yttriumoxoalkoxiden der Zusammensetzung: $[Y(OCH_2CH_2OEt)_3]$ oder $[Y_5(O)(OiPr)_{13}]$ die katalytischen Eigenschaften von SEM-Verbindungen in der ROP von ϵ -Caprolacton untersuchte.⁶⁶ Seither wurde in mehreren Publikationen gezeigt, dass SEM-Komplexe als Einkomponenten-Katalysatoren, d. h. ohne etwa den Zusatz von konventionellen Aluminium-Additiven, Lactid^{7e,67} und ϵ -Caprolacton⁶⁸ polymerisieren können.⁶⁹ Strukturell gut charakterisierte SEM-Komplexe, die eine kontrollierte ringöffnende Polymerisation von Lactiden initiieren sind jedoch relativ selten.^{67a} In der eigenen Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER wurden bereits durch LINDER,⁷⁰ HILLESHEIM⁴⁵ und THOMAS⁴⁶ SEM-Verbindungen erfolgreich in der ROP von ϵ -Caprolacton eingesetzt. Zudem untersuchte THOMAS SEM-Katalysatoren in der ROP von L,L-Dilactid.⁴⁶

Der häufigste Mechanismus für metallbasierte Katalysatorsysteme ist der pseudo-anionische Koordinations-Insertions-Mechanismus.⁷¹ Der Initiierungsschritt verläuft bei SEM-Alkoxiden und -Alkylen unterschiedlich. Im Fall der SEM-Alkoxide koordiniert der Ester zuerst am LEWIS-sauren Metallzentrum (Schema 3, **I**). Nach der Präkoordination wird ein Alkoholatanion auf den Carbonylkohlenstoff übertragen. Das aktive Kettenende bildet sich nach der ringöffnenden O–Acyl-Spaltung des zyklischen sauerstoffmetallierten Orthoesters. Das gebildete Alkoholat ist während des Kettenwachstums an das Metallkation koordiniert. Das Kettenwachstum erfolgt durch erneute Koordination, Übertragung des aktiven Kettenendes auf den Carbonylkohlenstoff eines weiteren Monomers und anschließender O–Acyl-Spaltung. Bei den SEM-Alkylen kommt es bereits im ersten Schritt zum nukleophilen Angriff der Alkyl-Gruppe am Carbonyl-Kohlenstoffatom unter Bildung eines Acetals ohne Ringöffnung (Schema 3, **II**). Im nächsten Schritt insertiert die C=O-Bindung eines weiteren Monomers unter Ringöffnung in die Ln–O-Bindung.



Schema 3: Mechanismen der ROP am Beispiel von ϵ -Caprolacton initiiert durch I) ein SEM-Alkoxid und II) ein SEM-Alkyl.

Da OR-Gruppen als wanderfähige Reaktivgruppen im Katalysemechanismus fungieren, werden diese häufig durch Zugabe von Alkohol, z. B. i PrOH, zum Katalysator *in situ* erzeugt.^{67f,g} Bei der ringöffnenden Polymerisation treten selten Abbruch- und Übertragungsreaktionen auf, daher tritt recht häufig das Phänomen der lebenden Polymerisationen auf.

6.3 Aufgabenstellung

Reaktivitätsstudien geben Informationen über die Stabilität und Reaktivität von Metallalkylen und ihren Folgeprodukten sowie über die Selektivität klassischer Elementarschritte in Katalysezyklen. Aus diesen Gründen sollten zunächst stöchiometrische Reaktionen mit den in dieser Arbeit hergestellten NPN- und CpPN-SEM-Alkylkomplexen durchgeführt werden. Geplant waren Insertionsreaktionen von z. B. CO oder Carbodiimiden, σ -Bindungsmetathesen mit H₂ und Ph₃SiH sowie die Protolyse mit terminalen Alkinen und Aminen und die Generierung kationischer Alkylspezies mit z. B. [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄].

Aus Gründen der Nachhaltigkeit und der Ressourcenschonung ergibt sich die Notwendigkeit, auch in der Polymerchemie ökologische Lösungsansätze zu entwickeln. Hierbei spielen bioabbaubare Polyester, wie Poly- ϵ -caprolacton und Polylactid, eine wichtige Rolle. Für die Darstellung dieser Polymere mit definierten Molekulargewichten und niedrigen Polydispersitäten, z. B. für die Verwendung in der Medizin, sind gerade die nicht toxischen SEM-Katalysatoren, die eine lebende, ringöffnende Polymerisation initiieren, ein wichtiger Lösungsansatz.

Da der Bedarf an synthetischem Hochleistungskautschuk gestiegen ist, hat die Entwicklung von hoch qualitativen Elastomeren durch die Polymerisation von Isopren und Butadien stark an Bedeutung gewonnen. Die begrenzte Verfügbarkeit von natürlich vorkommendem Kautschuk hat zudem den Bedarf an verbessertem synthetischen Polyisopren erhöht. Heterogene Systeme auf der Basis von Neodymverbindungen werden industriell für die Darstellung von Polyisopren mit hoher 1,4-*cis*-Selektivität verwendet. SEM-Komplexe haben sich zudem auch für die Darstellung von Polymeren mit hohen 1,4-*trans*- und 3,4-Selektivitäten als sehr gut geeignet herausgestellt.

Aus diesen Gründen sollten die in dieser Arbeit hergestellten NPN- und CpPN-Komplexe in verschiedenen Polymerisationsreaktionen untersucht werden.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

6.4.1 Reaktivitätsstudien an Alkylkomplexen

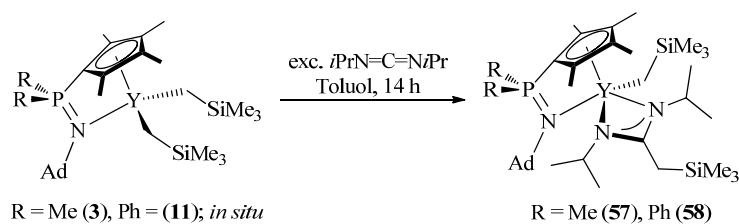
Reaktionsansätze im NMR-Maßstab stellen eine gute Möglichkeit dar, mit wenig Substanz einen ersten Eindruck über das Reaktionsverhalten einer Verbindung zu bekommen. Zur Durchführung wurden ca. 40 μmol des Komplexes in der *Glovebox* eingewogen und in deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wurde entweder in der *Glovebox* oder an der SCHLENCK-line mit dem Substrat umgesetzt und anschließend spektroskopisch untersucht. Die phosphorhaltigen CpPN- und NPN-Liganden bieten durch die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine gute Möglichkeit Aussagen über den Verlauf der Reaktion zu treffen. Die Aussagekraft des ^1H -NMR-Spektrums bei NMR-Reaktionen war häufig begrenzt, da z. B. noch nicht oder unvollständig abreagiertes Edukt und die neu entstandenen Komplexe Signale im gleichen Verschiebungsbereich lieferten. Jedoch war bei Alkaneliminierungen im ^1H -NMR-Spektrum die Beobachtung der Abnahme der Signale der CH_2SiMe_3 -Gruppe und der Zunahme des Tetramethylsilan-Signals hilfreich. Über die NMR-Spektroskopie konnten Informationen über nötige Reaktionszeiten sowie die thermische Stabilität und Löslichkeit der Produkte gewonnen und häufig erste Strukturvorschläge gemacht werden. Erfolgreiche Reaktionen wurden, in den meisten Fällen, in einem größeren Maßstab wiederholt, um den neuen Komplex isolieren und mittels Elementaranalyse, NMR-, und IR-Spektroskopie vollständig charakterisieren zu können. Zudem sollten mit den erhaltenen Komplexen Kristallisationsversuche für die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Durch Insertionsreaktionen mit Carbodiimiden und CO, der Protolyse mit 1-Alkinen und Aminen, σ -Bindungs-metathesen mit Ph_3SiH und Umsetzungen mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnten verschiedene neue Komplexe mit interessanten Eigenschaften und Strukturen hergestellt und charakterisiert werden. Im Folgenden soll auf die einzelnen Ergebnisse näher eingegangen werden. Die Reaktivität der Alkylkomplexe gegenüber Aminen wurde bereits in Kapitel 5.4.2 erläutert.

Die zahlreichen selektiven Umsetzungen sollen nicht über die vielen nicht selektiven Reaktionen, welche in dieser Arbeit verfolgt wurden, täuschen. Die stöchiometrische Reaktion mit H_2O , EtOH und $t\text{BuOH}$ lieferten ausschließlich den freien Liganden, obwohl PETROV im Rahmen seiner Dissertation einen durch langsame Hydrolyse entstandenen tetranuklearen Nd-CpPN-OH-Cluster kristallographisch charakterisieren konnte.⁷² Die Reaktionen von CpPN-Komplexen mit Schwefel, Thiophenol, Isonitrilen (RNC , $\text{R} = \text{Cyclohexyl- und Methyl-}$) und CO_2 sowie die stöchiometrischen Reaktionen mit den Monomeren Isopren und MMA verliefen unselektiv.⁷³

Umsetzung mit Di-*iso*-propylcarbodiimid

Die Darstellung der Amidinato-Komplexe verläuft analog der Amido-Komplex-Synthese in Kapitel 5.4.2 in dem der Alkylkomplex *in situ* hergestellt und anschließend langsam mit Di-*iso*-propylcarbodiimid in Toluol bei 0 °C versetzt wird. Bei der Synthese reagiert nur ein Äquivalent Substrat mit den *in situ* gebildeten Alkylkomplexen **3** und **11**, obwohl mehr als ein Äquivalent Carbodiimid zugegeben wurde. Beide Reaktionen führen somit selektiv zu den *Mono*(Alkyl)-Amidinato-Komplexen $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{PrN}^\text{Ad}\}\text{Y}\{\text{(iPrN)}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**57**),⁷³ Ph (**58**)). Der große sterische Anspruch des CpPN-Liganden, der CH_2SiMe_3 -Gruppen und des Carbodiimids ist der Grund für die Reaktion mit nur einer der beiden Alkylgruppen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei der Reaktion von **3** mit HNiPr_2 zum Amido-Alkyl-Yttrium-Komplex $[\{\text{Cp}^\#\text{PMcN}^\text{Ad}\}\text{Y}(\text{NiPr}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **54** gemacht.



Schema 4: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^*\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}\{(\text{iPrN})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (**57** und **58**).

Durch Entfernung des Lösungsmittels und Waschen mit Pentan konnten die Verbindungen rein und in guter Ausbeute (59–60%) isoliert werden. Die Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose, mikrokristalline Feststoffe, die mäßig löslich in Hexan und Pentan, aber gut löslich in Benzol, Toluol und THF sind.

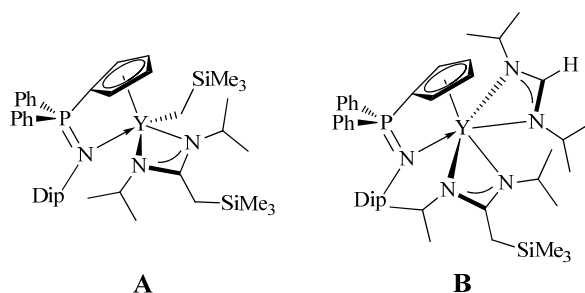
Beide Komplexe zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) ein im Vergleich zu den Edukten ($\delta_{\text{P}} = 9.0$ (**3**), 7.3 (**11**) ppm) hochfeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{P}} = 5.8$ (**57**) und 6.2 (**58**) ppm.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (C_6D_6) sind durch die asymmetrische Struktur der Komplexe besonders interessant und erinnern stark an die NMR-Spektren des Amido-Alkyl-Yttrium-Komplexes **54**. Da beide Komplexe sehr ähnliche NMR-Spektren zeigen, werden der Einfachheit halber im Folgenden die NMR-Spektren von Komplex **57** erläutert.

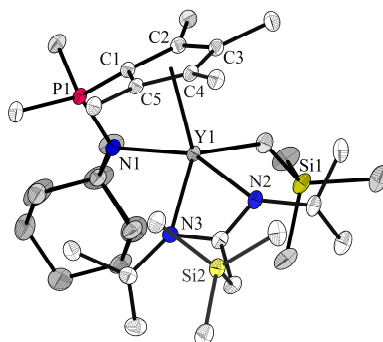
In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind zwei verschiedene Signale für die SiMe_3 -Protonen ($\delta_{\text{H}} = 0.16$ und 0.46 ppm; $\delta_{\text{C}} = 0.1$ und 5.8 ppm) zu beobachten. Diese belegen die Insertion des Carbodiimids in nur eine der beiden Yttrium-Alkyl-Bindungen. Es werden ebenfalls zwei verschiedene Methylengruppen beobachtet: ein Dublett mit einer Y–H- bzw. Y–C-Kopplung bei $\delta_{\text{H}} = -0.71$ ppm ($^2J_{\text{HY}} = 3.1$ Hz) bzw. $\delta_{\text{C}} = 27.4$ ppm ($^1J_{\text{CY}} = 40.5$ Hz), welches durch die Nähe zum Yttrium, wie bei den analogen Alkyl-Komplexen, im ^1H -NMR-Spektrum hochfeldverschoben ist. Für die chemisch nicht äquivalenten CH_2SiMe_3 -Protonen des Amidinats werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = 1.84$ und 2.06 ppm beobachtet, welche durch die Nähe zu den beiden Stickstoffatomen tieffeldverschoben sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weist diese Gruppe ein Dublett bei $\delta_{\text{C}} = 17.9$ ppm ($^3J_{\text{CY}} = 1.9$ Hz) auf. Für das quartäre Kohlenstoffatom der Amidinato-Gruppe wird im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta_{\text{C}} = 177.3$ ppm ($^2J_{\text{CY}} = 2.0$ Hz) beobachtet.

Wie bei dem Amido-Alkyl-Yttrium-Komplex **54** sind die Methylgruppen am Cp^* -Ring chemisch nicht äquivalent und erscheinen als vier Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Für die quartären Kohlenstoffatome des Cp^* -Rings werden aus dem gleichen Grund fünf verschiedene Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Zudem weisen die Methylgruppen am Phosphor in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils zwei Dubletts ($^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz bzw. $^1J_{\text{CP}} = 55.2$ Hz) auf.

Neue Arbeiten der Arbeitsgruppe um CUI in Zusammenarbeit mit der eigenen Arbeitsgruppe zeigten die erfolgreiche Darstellung eines Cp^*PN -Amidinato-Komplexes durch die Reaktion von Di-*iso*-propylcarbodiimid mit $[\{\text{Cp}^*\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$. In dieser Reaktion wurde ebenfalls die Insertion in nur eine Alkylgruppe beobachtet (Abb. 8, **A**), während der Amidinato-Hydridokomplex (vgl. Schema 8) mit einem weiteren Carbodiimid reagieren kann und die entsprechende Diamidinato-Verbindung isoliert wurde (Abb. 8, **B**).⁷⁴

Abb. 8: $\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}$ -Amidinato-Komplexe von den Arbeitsgruppen um CUI und SUNDERMEYER.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **57** erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, wobei ein fehlgeordnetes Methylcyclohexanmolekül eingebaut ist. Die Molekülstruktur des Komplexes **57** ist in Abb. 9 dargestellt.

Abb. 9: Molekülstruktur von **57**. Die Wasserstoffatome sowie das Methylcyclohexanmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **57** sowie zum besseren Vergleich für den $[\{\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplex **3** sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (\AA) sowie Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) der Komplexe **57** und **3**.

	57	3		57	3
Y–N1	2.434(2)	2.316(4)	C1–Y–N1	62.2(1)	63.3(1)
Y–C1	2.627(3)	2.599(3)	$\text{Cp}_{\text{zentr}}\text{–Y–N1}$	89.2	91.5
Y– Cp_{zentr}	2.456	2.392	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}\text{–Y–N1}$	98.9(1)	112.6(2) ^b
Y–N2	2.390(2)	–	N2–Y– $\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}$	92.1(1)	–
Y–N3	2.384(2)	–	N1–Y–N3	98.8(1)	–
Y– $\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}$	2.430(3)	2.425(5) ^a	N2–Y–N3	56.2(1)	–
P–N1	1.607(2)	1.605(4)	C1–P–N1–Y	9.0(1)	2.1(2)
P–C1	1.771(2)	1.753(6)	C1–P–N1– C_{Ad}	165.5(2)	175.9(4)

^a Mittelwert der beiden Bindungslängen; ^b Mittelwert der beiden Winkel.

Die Struktur des Komplexes **57** weist ähnliche strukturelle Merkmale des CpPN -Liganden und der Alkylgruppe auf, wie die $\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Alkyl-Komplexe. Daher soll auf deren Diskussion verwiesen (Kapitel 3.2.4) und im Folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen werden.

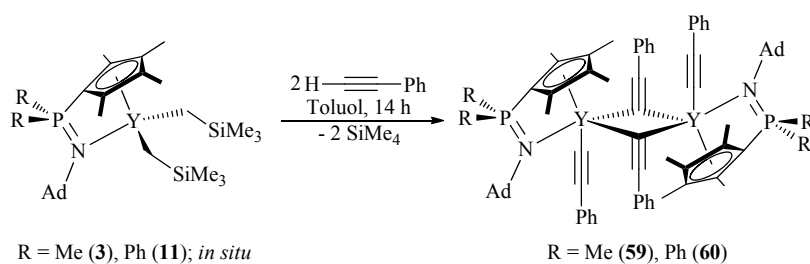
Das Koordinationspolyeder kann am besten als verzerrte tetragonale Pyramide beschrieben werden. Die Winkel um das Yttriumatom zum Cp_{zentr} , welches die Spitze der Pyramide bildet, liegen außer dem $\text{Cp}_{\text{zentr}}\text{--Y--N1}$ -Winkel welcher durch den Chelatring nur 89.2° beträgt, zwischen $109.2(1)^\circ$ und $118.8(1)^\circ$. Die Winkel zwischen den Koordinationsstellen der Basis der Pyramide liegen, außer dem N2--Y--N3 -Winkel von $56.2(1)^\circ$, zwischen $92.1(1)$ und $98.9(1)^\circ$.

Die Y–N-Amidinato-Bindungsängen sind mit $2.390(2) \text{ \AA}$ (Y1–N2) und $2.384(2) \text{ \AA}$ (Y1–N3) in dem gleichen Bereich wie in anderen Yttrium-Amidinato-Komplexen (z. B. $2.403(3)\text{--}2.346(3) \text{ \AA}$ in $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N--C}(\text{N}i\text{Pr})_2\}_2\text{YN}i\text{Pr}_2]$ ⁷⁵ oder $2.367(5) \text{ \AA}$ und $2.315(5) \text{ \AA}$ in $[\{\text{Cp}^{\text{HPh}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{--C}(\text{N}i\text{Pr})_2\}]$ (Abb. 8, **A**)).

Wie bei den $\text{Cp}^\# \text{PN}$ -Alkyl-Komplexen, sitzt das Yttriumatom nicht zentral unter dem $\text{Cp}^\#$ -Ring. Wegen der unsymmetrischen Struktur und dem großen sterischen Anspruch des Amidinato-Liganden ist dieser nicht nur etwas zum Phosphazenenarm hin verschoben, sondern auch zur Alkylgruppe hin gekippt (z. B. $\text{Y--C2} = 2.671(2) < \text{Y--C4} = 2.838(2) \text{ \AA}$). Zudem beträgt der Torsionswinkel C1--P--N1--Y bei $57.9(1)^\circ$, während dieser im Yttrium- $\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}$ -Komplex mit $2.1(2)^\circ$ deutlich kleiner ist.

Umsetzung mit Phenylacetylen

Die Reaktion mit Phenylacetylen verläuft, wie bei der Darstellung der Amidinato-Komplexe, in dem der Alkylkomplex *in situ* hergestellt und nach Wechsel des Lösungsmittels langsam mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen in Toluol bei 0°C versetzt wird.



Schema 5: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$ (**59** und **60**).

Die Reaktionen verlaufen selektiv zu den *Bis*(Alkynyl)-CG-CpPN-Komplexen $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$ (R = Me (**59**),⁷³ Ph (**60**)). Die Verbindungen wurden als farblose, mikrokristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe erhalten. Komplex **59** ist mäßig löslich in Hexan, aber löslich in Benzol, Toluol und THF, während Komplex **60** schwerlöslich in Hexan, Benzol, Toluol und nur mäßig löslich in THF ist.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) sind Singulets bei $\delta_{\text{P}} = 5.5 \text{ ppm}$ (**59**) und 5.0 ppm (**60**) zu beobachten, welche im Vergleich zu den Edukten ($\delta_{\text{P}} = 9.0$ (**3**), 7.3 (**11**) ppm) hochfeldverschoben sind.

Wegen der geringen Löslichkeit von **60** und die dadurch erschwerte Aufnahme der NMR-Spektren und wegen der Überlagerung der Phenylgruppen des Liganden und der Alkynylreste werden im Folgenden nur die Spektren von **59** diskutiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz, C_6D_6) werden neben den für den Liganden typischen Signalen der Adamantylprotonen, Methylgruppen am Phosphor und am Cp-Ring, im aromatischen Bereich die Signale der Alkynylgruppen beobachtet. Für gleiche Alkynylreste werden drei Signale erwartet, das Spektrum zeigt

jedoch zwei Sets von drei Signalen, welche für unterschiedlich koordinierte Alkynylgruppen sprechen. Wie auch durch eine Molekülstruktur bestätigt wurde (Abb. 11), handelt es sich um eine dimere Struktur, in der an jedem Yttriumzentrum ein terminal gebundener und ein μ -verbrückender Alkynylrest gebunden sind.

Die quartären ^{13}C -NMR-Signale der Alkynylgruppen konnten wegen der geringen Signalstärke und der Yttriumkopplung nicht beobachtet werden. Ein rascher Austausch terminaler und verbrückender Alkynylliganden, welcher zu einer Verbreiterung der NMR-Signale führen würde, ist ebenfalls denkbar.

Verbindungen, die sowohl terminale als auch verbrückende Alkynyle beinhalten, wurden bereits in der Literatur beschrieben.⁷⁶ Ein Beispiel ist in Abb. 10 dargestellt.

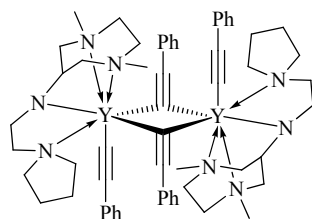
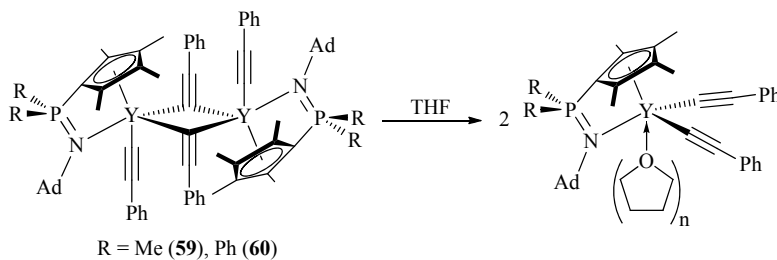


Abb. 10: Beispiel einer Verbindung mit terminalen und verbrückenden Alkynylresten.

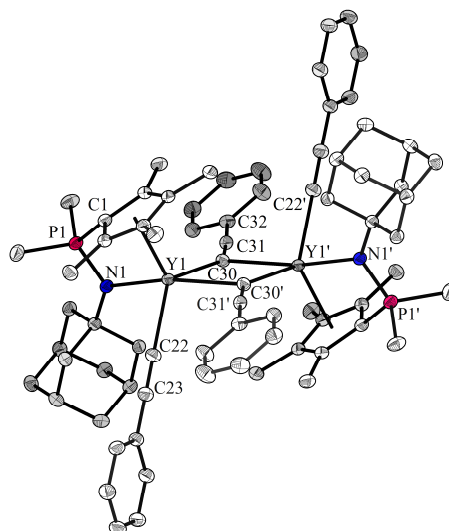
In dem koordinierenden Lösungsmittel THF werden mononukleare Verbindungen erhalten (Schema 6). Die ^{31}P -NMR-Spektren weisen Singulets bei $\delta_{\text{P}} = 2.8$ ppm (**59**) und 2.2 ppm (**60**) auf. Im ^1H -NMR-Spektrum wird im aromatischen Bereich nur noch ein Set von drei Signalen für die Alkynylreste beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten für die quartären Kohlenstoffatome der Alkynylgruppen drei Dubletts bei 107.0 ($^3J_{\text{CY}} = 10.1$ Hz, *ipso*-PhC), 129.4 ($^2J_{\text{CY}} = 35.9$ Hz, $\text{YC}\equiv\text{CPh}$) und 148.1 ($^1J_{\text{CY}} = 52.2$ Hz, $\text{YC}\equiv\text{CPh}$) ppm zugeordnet werden.



Schema 6: Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{R}}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})_n]$.

Durch Kristallisation aus einer mit Pentan überschichteten Benzollösung bei Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **59** erhalten werden. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abb. 11 aufgeführt.

Der Komplex **59** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei das Molekül ein Inversionszentrum aufweist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **59** sowie zum Vergleich von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplex **3** sind in Tabelle 2 dargestellt.

Abb. 11: Molekülstruktur von **59**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Komplexe **59** und **3**.

	59	3		59	3
Y–N	2.409(2)	2.316(4)	C1–Y–N	62.8(1)	63.3(1)
Y–C1	2.582(3)	2.599(3)	Cp _{zentr} –Y–N	90.7	91.5
Y–Cp _{zentr}	2.401	2.392	C22–Y–N	89.3(1)	-
Y–C22	2.401(2)	-	Cp _{zentr} –Y–C22	122.0	-
Y–C30	2.462(2)	-	C30–Y–C30'	78.1(1)	-
Y–C30'	2.573(3)	-	C1–P–N–Y	3.8(1)	2.1(2)
P–N	1.603(2)	1.605(4)	C1–P–N–C _{Ad}	169.1(2)	175.9(4)
P–C1	1.769(3)	1.753(6)			

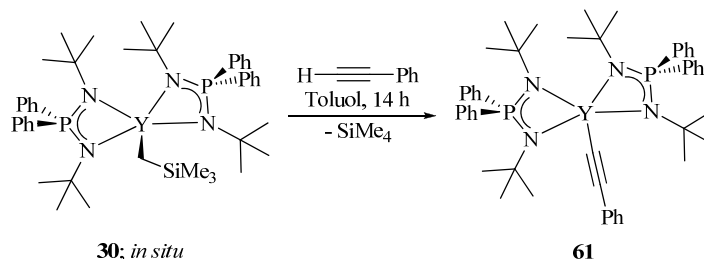
Die Struktur des Komplexes **59** weist ähnliche strukturelle Merkmale des CpPN-Liganden auf, wie die Cp[#]P^{Me}N^{Ad}-Alkyl-Komplexe. Daher soll auf deren Diskussion verwiesen (Kapitel 3.2.4) und im Folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen werden.

Das Stickstoffatom des CpPN-Liganden bildet mit dem Yttriumatom und den beiden Kohlenstoffatomen der verbrückenden Alkynylgruppen (N–Y–C30–C30'–Y'–N') eine Ebene; die Abweichung von einer idealen Ebene beträgt maximal 0.002 Å. Der Cp_{zentr}–Y–C22-Winkel beträgt jedoch nur 122.0(1)°, weshalb das Polyeder um das Yttriumatom nicht als eine trigonale Bipyramide beschrieben werden kann.

Die verbrückenden Alkynylgruppen sind nicht symmetrisch an die zwei Yttriumzentren gebunden (Y–C30: 2.462(2) Å und Y–C30–C31: 143.3(2)° *versus* Y–C30': 2.573(3) Å und Y–C30'–C31': 112.8(2)°). Solche asymmetrischen Bindungsmodi werden in vielen Verbindungen mit verbrückenden Alkynylgruppen beobachtet. Sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel sind in dem gleichen Bereich wie in anderen Yttrium-Alkynylkomplexen mit verbrückenden Liganden (z. B. 2.558(4) Å, 2.488(4) Å in [{(Cp[#]Si^{Me}N^{Ph})Y(thf)}(μ-C≡CPh)]₂ (Abb. 1, **E**) oder 2.530(5) Å, 133.1(4)° und 2.701(5) Å, 113.1(3)° in [{(L)Y(C≡CPh)}(μ-C≡CPh)]₂ (Abb. 10)). Die C≡C–Ph-Bindung weicht etwas von der Linearität ab (C30–C31–C32: 176.2(3)°). Die Y–C22-Bindung zum terminalen Alkynylrest ist mit 2.401(2) Å kleiner als für die verbrückenden Alkynylgruppen und ist ebenfalls im gleichen Bereich wie andere terminale Alkynyl-Yttrium-Bindungen (z. B. 2.407(2) in [Cp*₂Y(C≡CPh)(thf)] (Schema 1, **C**) oder 2.456(4) Å in [{(L)Y(C≡CPh)}(μ-C≡CPh)]₂ (Abb. 10)). Der Bindungsmodus der terminalen Alkynylgruppen weicht nur leicht von der Linearität ab (Y–C22–C23: 178.3(2)°). Es gibt keinen starken Unterschied in den C≡C-

Bindungslängen zwischen den terminalen und verbrückenden Alkynylgruppen (C22–C23: 1.234(3) Å und C30–C31: 1.210(4) Å).

Die Reaktion von $[\{NPN\}_2Y(CH_2SiMe_3)]$ **30** mit Phenylacetylen wurde ebenfalls untersucht. Die Darstellung erfolgte durch die Umsetzung von *in situ* gebildetem **30** mit Phenylacetylen und ist in Schema 7 präsentiert. Die Synthese verlief hoch selektiv und Komplex **61** konnte als farbloser, stark luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in einer hohen Ausbeute von 78% isoliert werden.



Schema 7: Darstellung von $[\{NPN\}_2Y(C\equiv CPh)]$ (**61**).

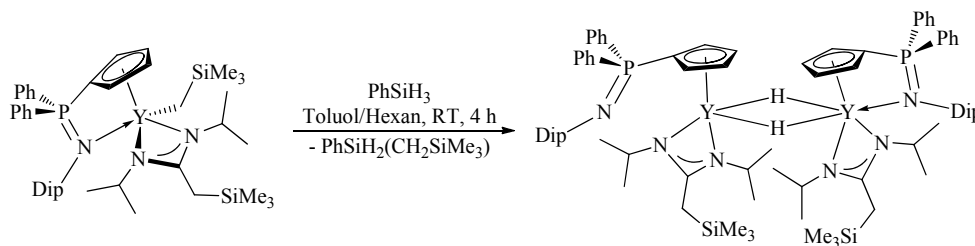
Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) wird ein Singulett bei $\delta_P = 17.8$ ppm beobachtet, welches im Vergleich zu dem Edukt ($\delta_P = 19.5$ (**30**) ppm) hochfeldverschoben ist. In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind neben den Signalen des NPN-Liganden die Signale für eine terminal gebundene Alkynylgruppe zu sehen.

Umsetzung mit Phenylsilan und H_2

Um SEM-Hydridokomplexe zu erhalten, wurde als erstes versucht den CpPN-Komplex $[\{Cp^*P^MeN^{Ad}\}Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (**3**) mit Phenylsilan oder Wasserstoff umzusetzen. Dazu wurde dieser in C_6D_6 gelöst und mit zwei Äquivalenten Silan umgesetzt oder in diesen trockener Wasserstoff für 60 Sekunden eingeleitet und die Proben anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. In einem weiteren Versuch wurde ein mmol des Komplexes **3** hergestellt, in 20 mL Hexan gelöst und bei 0 °C mit zwei Äquivalenten $PhSiH_3$ umgesetzt. Ein weiterer Versuch wurde in einem Stahlautoklaven durchgeführt, dabei wurde ein mmol der Verbindung **3** in 10 mL Toluol gelöst und unter einem Druck von sechs bar trockenem Wasserstoff 14 h gerührt und anschließend aufgearbeitet.

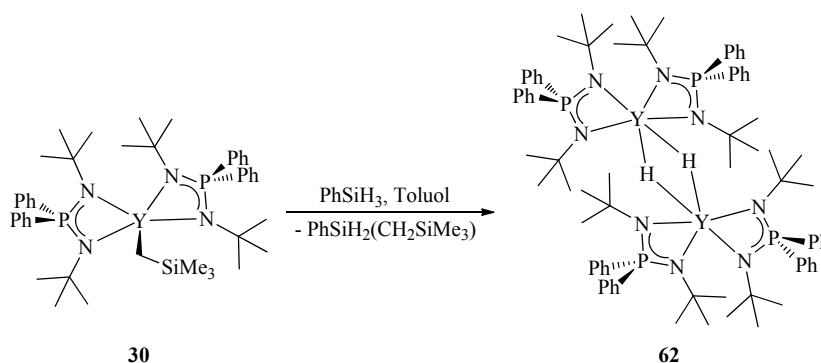
In allen Reaktionen scheinen sich durch den geringen sterischen Anspruch von zwei Hydridoliganden Cluster-Verbindungen auszubilden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde jeweils ein breiter Signalberg zwischen $\delta_P = 1$ und 10 ppm beobachtet.

Neue Arbeiten der Arbeitsgruppe um CUI in Zusammenarbeit mit der eigenen Arbeitsgruppe zeigten, dass die Blockierung einer Alkylgruppe durch eine Amidinatogruppe die Darstellung eines molekularen CpPN-Hydridokomplexes möglich macht (Schema 8).⁷⁴



Schema 8: $Cp^HPP^PhN^{Dip}$ -Amidinato-Hydridokomplex von den Arbeitsgruppen um CUI und SUNDERMEYER.

Die Reaktion des *Mono*(Alkyl)-NPN-Yttrium-Komplexes **30** mit Phenylsilan führte zu einem dinuklearen Hydrid $[\{NPN\}_2Y(\mu-H)]_2$ **62**. Dabei wurde $[\{NPN\}_2Y(CH_2SiMe_3)]$ **30** in C_6D_6 gelöst und anschließend mit $PhSiH_3$ versetzt und spektroskopisch untersucht.



Schema 9: Darstellung von $[\{NPN\}_2Y(\mu-H)]_2$ (**62**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta_P = 16.6$ ppm beobachtet, das leicht hochfeldverschoben ist im Vergleich zum Komplex **30** ($\delta_P = 19.5$ ppm). Im 1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen des Liganden die Signale des freigewordenen Silans $PhSiH_2(CH_2SiMe_3)$ beobachtet. Dem Hydridoliganden lässt sich das breite Signal bei $\delta_H = 4.58$ ppm zuweisen. Dieses befindet sich in einem ähnlichen Bereich, wie für andere SEM-Hydridoliganden (vgl. $\delta_H = 5.50$ ppm in $[\{Cp^*SiMeN^tBu\}(thf)Y(\mu-H)]_2$ (Schema 2) und $\delta_H = 5.32$ ppm in $[\{Cp^*P^PhN^Dip\}(NCN)Y(\mu-H)]_2$ (Schema 8)). Dinukleare Yttrium-Hydridokomplexe weisen üblicherweise für die verbrückenden Hydridoliganden durch die Kopplung zu zwei Yttrium-Kernen ein Triplett auf ($^1J_{HY} = 28.8$ Hz in $[\{Cp^*SiMeN^tBu\}(thf)Y(\mu-H)]_2$ (Schema 2) und $^1J_{HY} = 26.5$ Hz in $[\{Cp^*P^PhN^Dip\}(NCN)Y(\mu-H)]_2$ (Schema 8)). In Komplex **62** konnte jedoch auch bei einer längeren Messung nur ein breites Signal beobachtet werden.

Umsetzung mit CO

Als nächstes wurde die Reaktivität von $[\{NPN\}_2Y(CH_2SiMe_3)]$ **30** gegenüber CO untersucht. Dafür wurde bei Raumtemperatur trockenes CO in eine Lösung von **30** in C_6D_6 für 20 Sekunden eingeleitet. Die farblose Reaktionslösung wechselte an der Einleitungsstelle bereits nach wenigen Sekunden ihre Farbe zu pink (Abb. 12).

Etwa eine Woche nach der spektroskopischen Messung konnten durch Kristallisation aus der C_6D_6 -Lösung im NMR-Röhrchen pinkfarbene für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur zeigt einen dinuklearen Yttrium-Komplex mit jeweils zwei NPN-Liganden pro Yttriumatom und einer verbrückenden Endiondiolat-Einheit, welche zwei sechs-gliedrige metallazyklische Ringe mit den Yttriumatomen bildet. Die Molekülstruktur des Komplexes **63** sowie die Valenzstrichformel der Verbindung sind in Abb. 13 dargestellt.

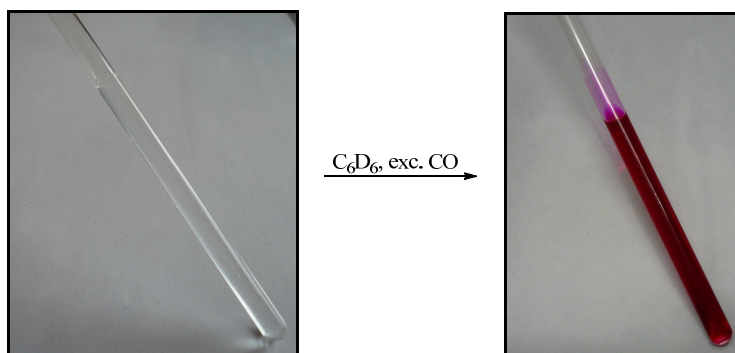
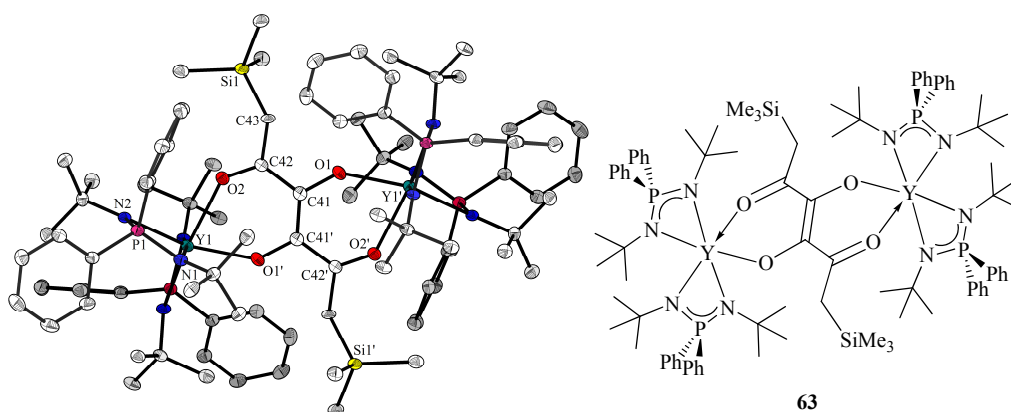
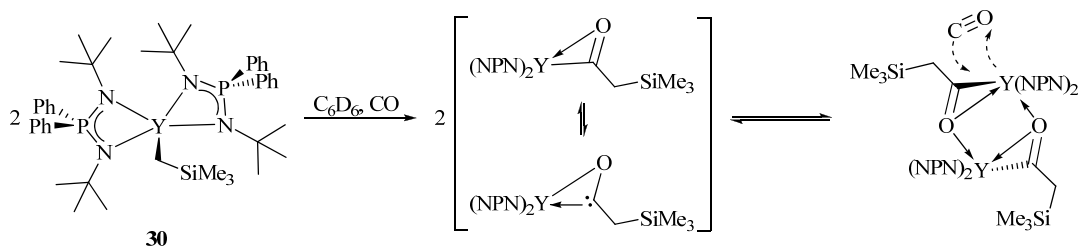


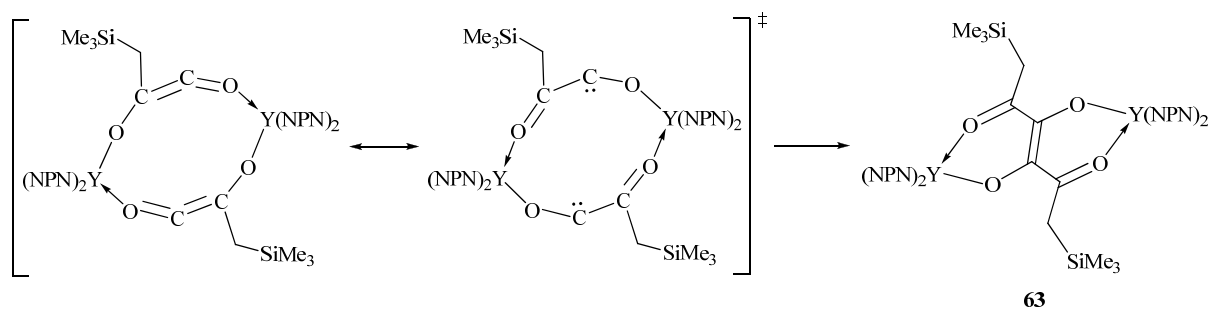
Abb. 12: NMR-Röhrchen vor (links) und nach der CO-Einleitung (rechts).

Abb. 13: Molekülstruktur (links) und Valenzstrichformel (rechts) des CO-Einleitungsprodukts **63**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Reaktion von SEM-Komplexen mit CO wurde seit den 80er Jahren untersucht.^{8a,77} Viele der Produkte, welche isoliert werden konnten, weisen die Insertion von mehreren CO-Molekülen auf. Der erste Schritt in einer Reaktion eines Ln-Alkyl-Komplexes mit CO, ist die Insertion eines CO-Moleküls in die Ln–C-Bindung unter Bildung eines η^2 -C,O-Acylkomplexes bzw. seines Dimers (Schema 10).

Schema 10: Insertion eines CO-Moleküls in $[\{NPN\}_2Y(CH_2SiMe_3)]$ **30** und eine mögliche Dimerisierung. Die gestrichelten Linien deuten eine weitere CO-Insertion an.

Die in dieser Reaktion gebildete Endiondiolat-Einheit wurde durch die Kupplung von vier CO-Molekülen generiert. Ein analoges Strukturmotiv wurde in den 80er Jahren von EVANS *et al.* ebenfalls bei der Einleitung von CO in eine Lösung von $[(Cp^*)_2Lu(tBu)(thf)]$ einmalig beobachtet.^{77a} In dieser Veröffentlichung postulieren die Autoren einen Mechanismus für die Bildung dieser Spezies, der übertragen auf das CO-Kupplungsprodukt **63** in Schema 11 gezeigt ist. In jede Yttrium-Alkyl-Bindung insertieren zwei CO-Moleküle. Zwei solcher Verbindungen dimerisieren und bilden einen Keten-Carben-Übergangszustand. Anschließend wird durch eine Kupplung der *push-pull*-substituierten Carbene jeweils ein Sechsring an den beiden Yttrium-Atomen erhalten.

Schema 11: Ketten-Carben-Übergangszustand sowie die C–C-Kupplung zum Yttrium-Komplex **63**.

Bei den Actinoiden wurde von der Gruppe um MARKS ebenfalls eine vierfache CO-Kupplung bei der Einleitung von CO in eine Lösung von $[(Cp^*)_2ThCl(CH_2CMe_3)]$ beobachtet, jedoch interessanterweise mit einem anderen Endprodukt (Abb. 14).⁷⁸

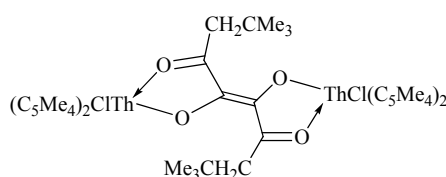
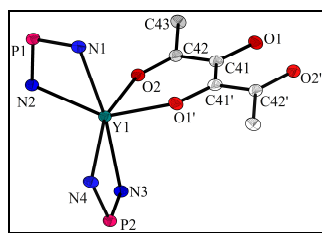


Abb. 14: Bei den Actinoiden beobachtetes CO-Kupplungsprodukt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind nach der CO-Einleitung neben ca. 20% Edukt **30** zwei Signale ($\delta_P = 19.2$ (37%) und 18.2 (38%) ppm) für die Phosphoratome der zwei NPN-Liganden, welche eine unterschiedliche magnetische Umgebung aufweisen (Abb. 15), zu sehen. Im 1H -NMR-Spektrum ist neben den Edukt Signalen ein Signal für die $SiMe_3$ -Gruppe bei $\delta_H = 0.52$ ppm. Für die tBu -Gruppen werden vier gleich große Siganle bei $\delta_H = 1.13, 1.20, 1.49, 1.57$ ppm beobachtet. Zudem sind die CH_2-SiMe_3 -Gruppen deutlich tieffeldverschoben bei $\delta_H = 2.37$ und 4.74 ppm (vgl. $\delta_H = 0.19$ ppm für **30**). Diese sind diastereotop und weisen eine $^2J_{HH}$ -Kopplung von 12.2 Hz auf. Die Umsetzung von **30** mit CO wurde in größerem Maßstab in Toluol bei -30 °C durchgeführt um eine selektivere Reaktion zu erhalten. Durch die schlechte Löslichkeit des Produkts kann dieses durch Waschen mit Pentan aufgearbeitet werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der aufgearbeiteten Verbindung in C_6D_6 oder Toluol- d_8 und sogar THF- d_8 konnte keine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden.

Abb. 15: Ausschnitt der Molekülstruktur von Verbindung **63**: Yttriumzentrum und Atome der näheren Umgebung.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei das Molekül kristallographisch bedingt ein Inversionszentrum aufweist. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Komplexes **63** sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die Struktur des Komplexes **63** weist ähnliche strukturelle Merkmale des Liganden auf wie die NPN-Alkyl-Komplexe. Daher soll auf deren Diskussion verwiesen (Kapitel 3.4.8) und im Folgenden nur auf die Endiondiolat-Einheit eingegangen werden.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Komplexes **63**.

63			63		
Y–N1	2.448(3)	N1–P1–N2	101.3(2)		
Y–N2	2.378(3)	N1–Y–N2	61.8(1)		
Y–O1'	2.165(3)	O1'–Y–O2	73.4(1)		
Y–O2	2.319(3)	Y–O2–C42	136.7(2)		
O2–C42	1.255(5)	Y–O1'–C41'	141.8(2)		
C42–C41	1.452(6)	O2–C42–C41	123.8(4)		
C41–C41'	1.411(7)	O1'–C41'–C41	121.4(4)		
C41'–O1'	1.339(5)	C42–C41–C41'	122.2(4)		
P1–N1	1.603(6)				
P1–N2	1.603(7)				

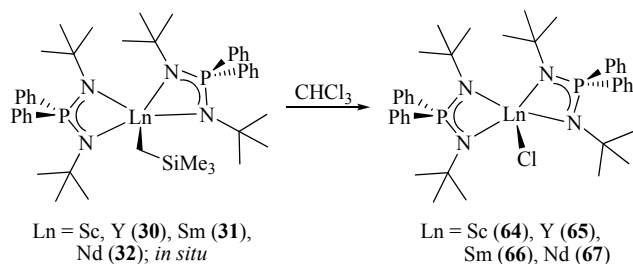
Die beiden sechs-gliedrigen YOCCCO-Ringe sind annähernd planar; die Abweichung von einer idealen Ebene beträgt maximal 0.004 Å.

Die Y–O1-Bindungslänge liegt mit 2.165(3) Å zwischen einer kovalenten Y–O-Bindung und einer koordinativen Bindung ($[\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_3(\text{thf})_3]_2$ Y–O_R: 2.061 Å und Y–O_{thf}: 2.348 Å).⁷⁹ Die Y–O2-Bindungslänge ist mit 2.319(3) Å etwas kleiner als in reinen koordinativen Bindungen. Beide sind auf Grund des größeren Ionenradius von Yttrium gegenüber Lutetium etwas länger als im $[(\text{Cp}^*)_2\text{LuCO}(\text{tBuCO})_2]$ (2.09 Å und 2.215 Å). Der O1–Y–O2-Winkel beträgt 73.4(1)° und ist etwas kleiner als im $[(\text{Cp}^*)_2\text{LuCO}(\text{tBuCO})_2]$ (76.5°).^{77a}

Die alternierenden Bindungslängen und somit der Unterschied zwischen Bindungen mit Einfach- und Doppelbindungscharakter ist in dem Vergleich der O2–C42- mit der O1–C41'-Bindungslänge (1.255(5) Å < 1.339(5) Å) und der C41–C41'- gegenüber C42–C41-Bindungslänge (1.411(7) Å < 1.452(6) Å) zu beobachten.

Umsetzung mit Chloroform

RUFANOV synthetisierte NPN-Chlorokomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\{\text{NPN}\}_2\text{LnCl}]$ (Ln = Lu, Y, Yb, Gd, Tb) durch die Reaktion von *in situ* dargestellten $[\{\text{NPN}\}_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ -Komplexen mit Chloroform. Die Yttrium-, Ytterbium- und Lutetium-Komplexe wurden zudem strukturell charakterisiert.⁸⁰ Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Yttrium-Komplex erfolgreich reproduziert werden. Des Weiteren wurden die analogen Komplexe des Scandiums, Samariums und Neodyms synthetisiert (Schema 12).

Schema 12: Darstellung von $[\{\text{NPN}\}_2\text{LnCl}]$ (**64–67**).

Die Umsetzung der $[\{\text{NPN}\}_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ -Komplexe (Ln = Sc, Y (**30**), Sm (**31**), Nd (**32**)) mit Chloroform erfolgte in Pentan. In diesem Lösungsmittel fallen die Chlorokomplexe $[\{\text{NPN}\}_2\text{LnCl}]$ (Ln = Sc (**64**), Y (**65**), Sm (**66**), Nd (**67**)) aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit aus. Die Lösung kann nach

Beendigung der Reaktion abdekantiert und der Feststoff mit Pentan gewaschen werden. Die Komplexe wurden als hellbraune (**64** und **65**) bzw. hellgelbe (**66**) und hellblaue (**67**) Feststoffe in hoher Reinheit und mit einer Ausbeute von 33–65% erhalten. Die Feststoffe sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, schwerlöslich in Hexan und Pentan, aber löslich in Benzol, THF und Toluol.

In den ^{31}P -NMR-Spektren werden Signale bei $\delta_{\text{P}} = 19.6$ (**64**) und 18.5 (**65**) ppm für die diamagnetischen Komplexe beobachtet. Diese Signale liegen in dem gleichen Bereich wie für den Yttrium-Alkyl-Komplex **30** ($\delta_{\text{P}} = 19.5$ ppm) und den Lutetium-Chlorokomplex ($\delta_{\text{P}} = 20.0$ ppm).⁸⁰ Die paramagnetischen Komplexe weisen Signale bei $\delta_{\text{P}} = 81.8$ (**66**) und -113.9 (**67**) ppm auf, welche beide tieffeldverschoben im Vergleich zu den NPN-Alkyl-Komplexen ($\delta_{\text{P}} = 72.4$ (**31**) und -133.8 (**32**) ppm) sind.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für die diamagnetischen Komplexe die typischen Signale für den Liganden. Die ^1H -NMR-Spektren der paramagnetischen Komplexe **66** und **67** lassen sich gut zuordnen und zeigen eine ähnliche Verschiebung der Signale wie bei den SEM-NPN- $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Komplexen (**50** und **49**), jedoch etwas stärker tieffeldverschoben. Die Phenylsignale des Liganden sind je nach Abstand zum paramagnetischen Zentrum, mehr (*o*-PhH) oder weniger (*m*-PhH > *p*-PhH) tieffeldverschoben, wohingegen die Signale der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen hochfeldverschoben sind.

Durch Kristallisation aus der C_6D_6 -Lösung von **64** im NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur konnten nach zwei Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur zeigt ein Scandium-Trimer mit jeweils einem NPN-Liganden und zwei μ^2 -verbrückenden Chloro-Liganden, sowie je einem μ^3 -verbrückenden Chloro- und Oxo-Liganden. Die Molekülstruktur des Komplexes **64b**, sowie die Valenzstrichformel der Verbindung sind in Abb. 16 dargestellt.

Die hohe Oxophilie der SEM führte in diesem Fall durch Spuren von Wasser und HCl zur Bildung von Verbindung **64b**. Eine mögliche Reaktion, welche zu der Bildung dieses Produktes führen könnte, ist: $3 [\{\text{NPN}\}_2\text{ScCl}] + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = [\{\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-Cl})\}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^3\text{-Cl})] + 3 \{\text{NPN}\}\text{H}$.

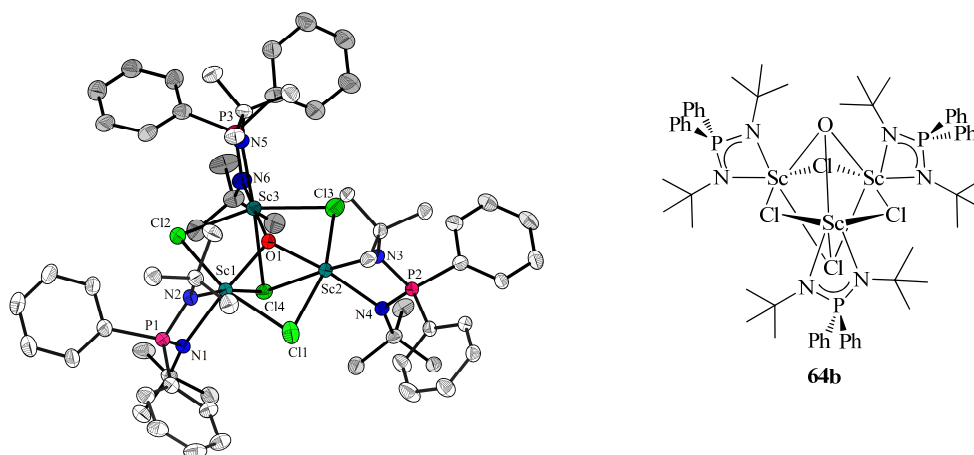
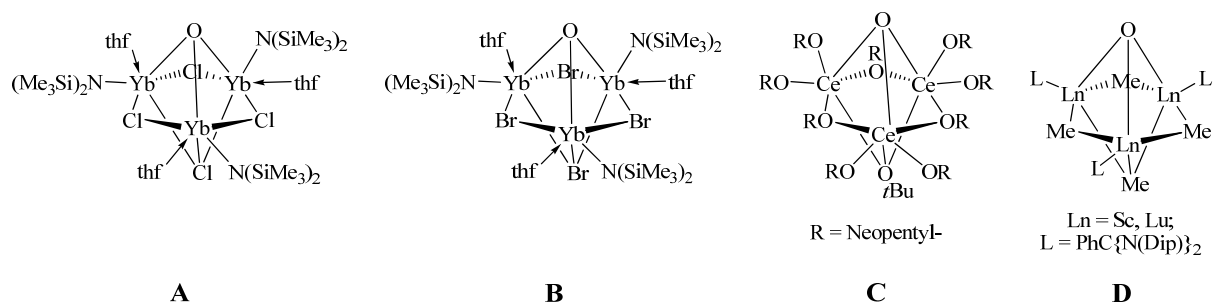


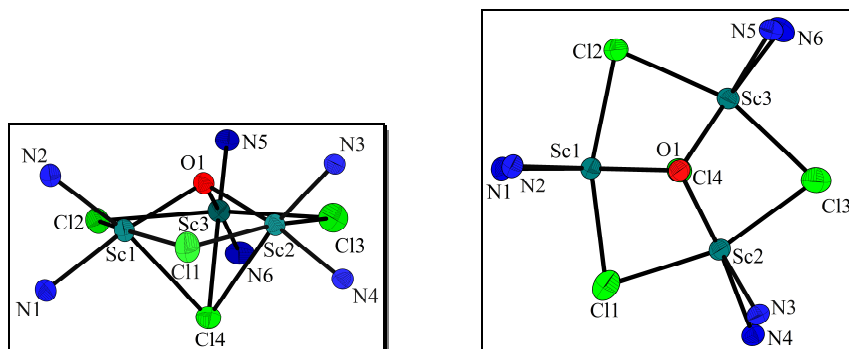
Abb. 16: Molekülstruktur (links) und Valenzstrichformel (rechts) der Verbindung **64b**. Die Wasserstoffatome sowie die Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Trinukleare Cluster mit einem ähnlichen Strukturmotiv wurden bereits in der Literatur beschrieben. Viele dieser Verbindungen enthalten Alkoxy-,⁸¹ Hydrido-,⁸² Halogenido-,^{42b,83} oder Methyl-Liganden.⁸⁴ Beispiele mit einem Sauerstoffatom in der Brückenposition gibt es ebenfalls,^{84a,85} einige sind in Abb. 17 dargestellt.

Abb. 17: Beispiele trinuklearer SEM-Cluster in der Literatur (A,^{85a} B,^{85b} C^{85c}, D^{84a}).

Der Komplex **64b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sechs Benzolmoleküle eingebaut sind. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Komplexes **64b** sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Die Struktur des Komplexes **64b** weist ähnliche strukturelle Merkmale des Liganden auf wie die NPN-Alkyl-Komplexe. Daher soll auf deren Diskussion verwiesen (Kapitel 3.4.8) und im Folgenden nur auf den Sc₃-Kern eingegangen werden.

Abb. 18: Zwei Ausschnitte aus der Molekülstruktur der Verbindung **64b**: Scandiumzentren und Atome ihrer ersten Koordinationssphäre; Ansichten auf die Sc₃-Ebene: seitlich (links), von oben (rechts).

Die Bindungslängen und -winkel um Sc1, Sc2 und um Sc3 unterscheiden sich und die Scandiumzentren lassen sich durch keine Symmetrieoperation ineinander überführen. Die beobachteten Unterschiede sind nur geringfügig und vermutlich das Resultat von Packungseffekten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden daher im Folgenden nur die Strukturparameter von Sc1 diskutiert.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Komplexes **64b**.

64b		64b	
Sc1–N1	2.177(4)	N1–P1–N2	98.7(2)
Sc1–N2	2.106(5)	N1–Sc1–N2	69.8(2)
Sc1–O	2.033(3)	Cl1–Sc1–Cl2	160.0(1)
Sc1–Cl1	2.491(2)	O–Sc1–Cl4	72.2(1)
Sc1–Cl2	2.560(2)	N2–Sc1–Cl4	170.8(1)
Sc1–Cl4	2.760(2)	N1–Sc1–O	173.2(1)
Sc1–Sc2	3.200(1)	N2–Sc1–Cl1	100.2(1)
P1–N1	1.608(4)	N2–Sc1–Cl2	98.3(1)
P1–N2	1.620(4)	Sc1–Cl4–Sc2	69.8(1)
		Sc1–Cl1–Sc2	79.7(1)
		Sc1–O–Sc2	104.1(1)

Das Grundgerüst der Struktur wird durch die drei Scandiumatome gebildet, die oberhalb und unterhalb der Scandium-Ebene durch ein μ^3 -O- und μ^3 -Cl-Atom verbrückt werden. Die drei weiteren Chloratome verbrücken μ^2 - die drei Kanten des Sc₃-Dreiecks, so dass ein stark verzerrter Sechsring entsteht (Abb. 18).

Das μ^3 -O-Atom ist annähernd *trans* zu N1 angeordnet (N1–Sc1–O: 173.2(1)°), während das μ^3 -Cl-Atom fast *trans* zu N2 am Scandium koordiniert (N2–Sc1–Cl4: 170.8(1)°).

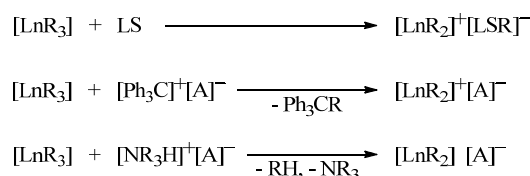
Wie erwartet sind die Abstände der Scandiumatome zu dem μ^3 -koordinierten Cl4-Atom (Sc1–Cl4: 2.760(2) Å) länger als zu den μ^2 -koordinierten Cl-Atomen (Sc1–Cl1: 2.491(2) Å und Sc1–Cl2: 2.560(2) Å). Sc–Cl-Abstände zu terminalen Chloratomen sind entsprechend noch kürzer (σ (Sc–Cl): 2.414 Å in [ScCl₃(thf)₃]).⁸⁶ Die Sc–Cl-Bindungsabstände sind vergleichbar mit denen von anderen Scandium-Komplexen, die μ^2 -Cl-Atome tragen (σ 2.559 Å in [{N(SiMe₂H)₂}(thf)Sc(μ^2 -Cl)]₂⁸⁷ und σ 2.573 Å für [Cp₂Sc(μ^2 -Cl)]₂⁸⁸). Es konnte keine kristallographisch charakterisierte Scandium-Verbindung gefunden werden, die ein μ^3 -verbrückendes Chloratom trägt.

Der Sc–O-Abstand (2.033(3) Å) ist vergleichbar mit Sc–O-Abstände in anderen Verbindungen, die μ^3 -O–Sc₃-Einheiten tragen (σ 2.066 Å in **D**^{84a} aus Abb. 17 oder σ 2.111 Å in [(thf)₃Sc₂OCl₅Li(thf)]₂⁸⁹).

Durch den kürzeren Sc–O-Abstand im Vergleich zum Sc– μ^3 -Cl-Abstand sind die Sc– μ^3 -Cl–Sc-Winkel (Sc1–Cl4–Sc2: 69.8(1)°) deutlich kleiner als die Sc–O–Sc-Winkel (Sc1–O–Sc2: 104.1(1)°).

Umsetzung mit *N,N*-Dimethylanilinium-*tetrakis*(pentafluorophenyl)borat

Aufgrund des anhaltenden Interesses an SEM-katalysierten Isopren-, Styrol- und Olefinpolymerisationen sollte die Synthese von kationischen CpPN- und NPN-Alkyl-Komplexen untersucht werden. Für die Darstellung kationischer Spezies der SEM-Alkyl-Komplexe gibt es prinzipiell mehrere Zugangswege. Die drei Syntheserouten, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind im Folgenden kurz dargestellt (Schema 13).



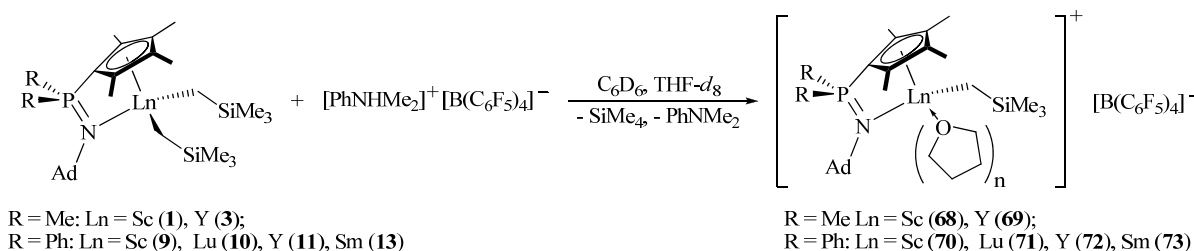
Schema 13: Untersuchte Syntheserouten für die Darstellung von kationischen CpPN- und NPN-SEM-Komplexen (LS: LEWIS-Säure, [A][–]: Anion).^{19a}

Bei allen drei Synthesen findet eine Alkylabstraktion statt. Die erste Synthese verwendet hierzu eine LEWIS-Säure LS wie B(C₆F₅)₃, welche durch einen Alkyl-*shift* vom Komplex auf die LS zum Anion alkyliert wird. Das Anion [LSR][–] dient gleichzeitig als sterisch anspruchsvolles, schwach koordinierendes Gegenion (*WCA*) und stabilisiert die entstehende kationische Spezies. Bei der zweiten Syntheseroute werden die kationischen Spezies durch Hinzufügen eines Trityliumsalzes (z. B. [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][–]) gebildet, dessen Anion die Rolle des *WCA* einnimmt, während das Trityliumkation einen Alkylliganden bindet und so die kationische Spezies generiert. Die dritte Methode nutzt die Salze schwacher BRØNSTED-Säuren (meist Ammoniumsalze, z. B. [PhNHMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄][–]), dadurch wird ein Alkylrest protoniert und von dem Komplex abgespalten. Das Anion der BRØNSTED-Säuren stellt das *WCA* dar, während das Amin PhNHMe₂ wenig basisch und sterisch anspruchsvoll genug ist, um nicht zu koordinieren.

Die Umsetzungen von neutralen Alkylpräkursoren mit einer äquimolaren Menge dieser Bor-Verbindungen stellen eine bewährte Methode für die Generierung von kationischen SEM(III)-Spezies dar.¹⁹ Alle drei Methoden wurden durch Verwendung der Reagenzien $B(C_6F_5)_3$, $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ und $[PhNHMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ untersucht. Die Reaktionen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Brombenzol, Benzol, Toluol, THF, usw.) durchgeführt.^{73,90,91} In Benzol, Toluol, Hexan und Pentan, oder durch Übersichten einer THF Lösung mit einem dieser Lösungsmittel, fällt der kationische Komplex als Öl aus. Die Umsetzung mit dem milden Protonierungsmittel $[PhNHMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ erwies sich als die selektivste Methode für die Darstellung der kationischen Spezies der CpPN- und NPN-Alkyl-SEM-Komplexe. Zudem zeigte sich, dass in den meisten Fällen nur dann eine selektive Reaktion stattfand, wenn eine Lösung des Anilinium-Borats langsam mit dem Komplex zur Reaktion gebracht wurde. Als Lösungsmittel für die NMR-Reaktionen stellte sich eine C_6D_6 :THF- d_8 -Lösung (6:1) als gut geeignet heraus.

Darstellung der $[(\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{PN})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Komplexe

In Schema 14 ist die Darstellung der kationischen Spezies mit $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ gezeigt. Dazu wurde eine Lösung von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ in Benzol- d_6 unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung einer äquimolaren Menge $[PhNHMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ in einem Gemisch aus THF- d_8 und Benzol- d_6 versetzt.



Schema 14: Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**68–73**).

Die Charakterisierung der entstehenden kationischen Komplexe $[(\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ($R = \text{Me: Ln} = \text{Sc (68), Y (69); R = Ph: Ln} = \text{Sc (70), Lu (71), Y (72), Sm (73)}$) erfolgte über Multikern-NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, ^{11}B -, ^{19}F -NMR-Spektroskopie und 2D-Experimente). Die ^1H -NMR-Spektren zeigen eine hoch selektive und schnelle Umsetzung der *Bis*(Alkyl)-CpPN-Komplexe **1**, **3**, **9–11** und **13** zu kationischen Spezies in C_6D_6 :THF- d_8 5:1 bei 27 °C. Dies ist an der raschen Abspaltung von je einem Äquivalent PhNMe_2 (NMe_2 : $\delta_{\text{H}} = 2.6$ ppm) und SiMe_4 ($\delta_{\text{H}} = 0.0$ ppm) zu beobachten. Es ist zu erwähnen, dass die NMR-Verschiebungen des PhNMe_2 in allen Komplexen gleich sind und sich zudem mit der Zeit nicht ändern. Aus diesem Grund wird eine Koordination des Anilins am SEM-Zentrum in Gegenwart von THF ausgeschlossen. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten auf eine thermische Stabilität des gebildeten THF-separierten Ionenpaares hin.

Das Anion wurde durch ^{11}B -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Signale sind in Tabelle 5 aufgelistet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei $\delta_{\text{B}} = -16.3$ ppm zu beobachten. Dieses Signal ist identisch für alle Derivate außer **70** (-15.5) und **72** (-16.2 ppm). Im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abb. 19) sind die sechs breiten Signale mit geringer Intensität in der Region zwischen 134 und 150 ppm besonders auffällig. Diese gehören zu den Kohlenstoffatomen des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anions. Die Signale spalten jeweils durch eine $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung mit einer großen Kopplungskonstante von ca. 245 Hz auf. So besitzt

z. B. das Dublett vom *para*-C₆F₅-Kohlenstoffatom in **68** bei $\delta_C = 138.9$ ppm eine Kopplungskonstante von $^1J_{CF} = 242.2$ Hz. Die Signale sind wegen der zusätzlichen $^nJ_{CF}$ - und $^nJ_{CB}$ -Kopplungen verbreitert. Die Signale erscheinen bei etwa 137 (*meta*-C₆F₅), 139 (*para*-C₆F₅) und 149 ppm (*ortho*-C₆F₅). In einigen Komplexen konnte zudem ein breites Signal bei etwa 125 ppm für das *ipso*-C₆F₅-Kohlenstoffatom beobachtet werden. In den ¹⁹F-NMR-Spektren werden drei Signale bei ca. -168 (*meta*-PhF), -164 (*para*-PhF) und -133 ppm (*ortho*-PhF) beobachtet. Komplexe **70**, **71** und **73** weisen leicht (höchstens um 1.3 ppm) tieffeldverschobene Signale auf.

Tabelle 5: NMR-Signale (ppm) der Anionen der kationischen $\text{Cp}^{\#}\text{PN}$ -Komplexe.

NMR	68	69	70	71	72	73
¹¹ B	-16.3	-16.3	-15.5	-16.3	-16.3	-16.2
¹⁹ F	-168.2, -164.4, -133.2	-168.2, -164.4, -133.2	-166.9, -163.2, -132.0	-167.3, -163.6, -133.2	-168.1, -164.3, -133.0	-167.1, -163.4, -132.1
¹³ C	- ^a , 137.0, 138.9, 149.1	- ^a , 137.0, 138.9, 149.0	- ^a , 137.0, 138.9, 149.1	125.1, 137.0, 138.9, 149.1	124.2, 136.9, 138.8, 149.0	125.0, 136.9, 138.9, 149.0

^a Konnte nicht gefunden werden.

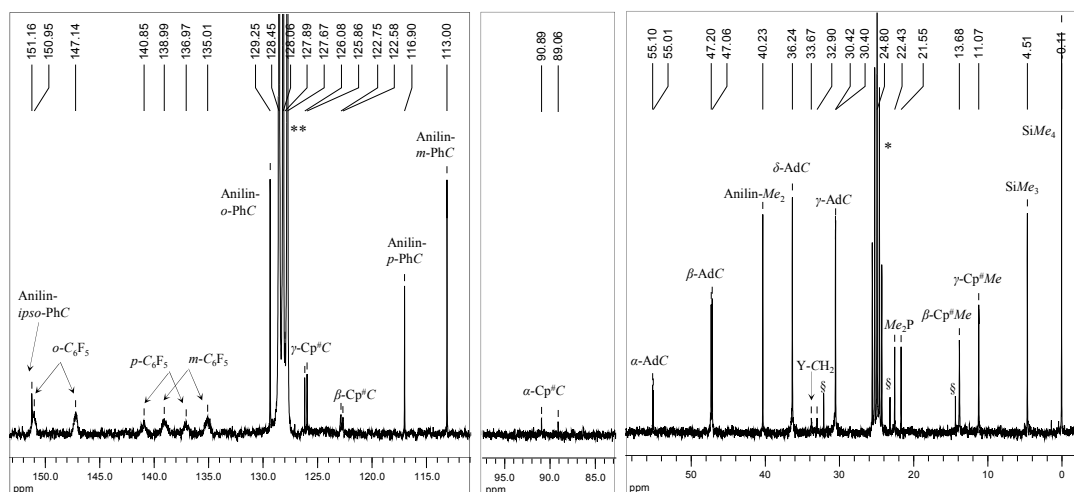


Abb. 19: ^{13}C -NMR-Spektrum von **69** in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (4000 Scans, 27 °C, 62.9 MHz).

Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: § Pentan, * THF-*d*₈, ** C₆D₆.

Die NMR-spektroskopischen Merkmale der Anionen in **68–73** sind annähernd identisch mit denen von anderen kationischen SEM-Alkyl-Komplexen, wie z. B. $[(C_5H_5)Sc(CH_2SiMe_3)(thf)_2][B(C_6F_5)_4]$.^{41a} Zudem zeigen die chemischen Verschiebungen der Signale weitgehende Ähnlichkeiten zu dem Anion in $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ bei Raumtemperatur.⁹² Die NMR-spektroskopischen Merkmale legen die Anwesenheit eines separierten Ionenpaares ohne starke Wechselwirkung zwischen den Ionen in Lösung nahe. Vor allem die fast identischen Signale des Anions in Komplex **73** verglichen mit den Komplexen **68–72** sind ein starkes Indiz für ein *outer-sphere* Ionenpaar. Die Nähe des Anions, z. B. durch Wechselwirkung der Fluoratome mit dem Metallatom wäre wegen des paramagnetischen Einflusses des Samariums vermutlich durch eine Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum zu beobachten.

Das Kation wurde durch ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen in allen Fällen, verglichen mit den *Bis*(Alkyl)-CpPN-Komplexen ($\delta_{\text{P}} \approx 9$ ppm), neue tieffeldverschobene Signale zwischen $\delta_{\text{P}} = 13.0$ und 17.2 ppm (Tabelle 6). Der paramagnetische

Samarium-Komplex **73** weist ebenfalls ein im Vergleich zum CpPN-Alkyl-Komplex (25.5 ppm (**5**)) tiefeldverschobenes Signal bei $\delta_P = 28.8$ ppm auf.

Tabelle 6: Charakteristische NMR-Signale (ppm) kationischer Cp[#]PN-Komplexe.

	68	69	70	71	72
³¹ P-NMR	17.2	14.4	15.3	13.5	13.0
¹ H-NMR (Ln-CH ₂)	-0.50	-0.89 (² J _{HY} = 3.3 Hz)	-0.53, -0.19 (² J _{HH} = 11.7 Hz)	-0.85	-0.72 (² J _{HY} = 3.5 Hz)
¹³ C-NMR (Ln-CH ₂)	44.2	33.3 (¹ J _{CY} = 48.3 Hz)	43.2	36.4	35.1 (¹ J _{CY} = 51.0 Hz)

In den ¹H-NMR-Spektren von **68**, **69**, **71** und **72** zeigen die Trimethylsilylgruppen ein Singulett zwischen $\delta_H = 0.04$ und 0.17 ppm. Die in der Ausgangsverbindung diastereotopen Protonen der Ln-CH₂-Gruppen fallen nun in einem Singulett zwischen $\delta_H = -0.50$ und -0.89 ppm zusammen. Aufgrund des NMR-aktiven Yttriumkerns zeigt die Y-CH₂-Gruppe in den ¹H-NMR-Spektren der Yttrium-Komplexe **69** und **72** ein Dublett mit einer Kopplung von ²J_{HY} = 3.5 und 3.3 Hz und in den ¹³C-NMR-Spektren ein Dublett bei 35.1 und 33.3 ppm mit einer Kopplung von ¹J_{CY} = 51.0 und 48.3 Hz. Die Signale der Ln-CH₂-Gruppen liegen in allen Komplexen, verglichen mit den *Bis*(Alkyl)-CpPN-Komplexen, im ¹H-NMR-Spektrum hochfeldverschoben, während diese in fast allen Komplexen in den ¹³C-NMR-Spektren tieffeldverschoben erscheinen. So zeigen die Yttrium-*bis*(Alkyl) **3** und **11** Signale bei $\delta_C = 31.4$ und 32.7 ppm mit einer Kopplung von ¹J_{CY} = 41.0 und 41.1 Hz. Diese Verschiebung und die kleinere Kopplung sind das Resultat einer stärkeren und kürzeren Y–C-Bindung in dem Alkyl-Kation, was bereits bei anderen kationischen Komplexen beobachtet wurde.⁹³ Die Signale der *endo/exo*-ständigen δ -Adamantyl-Protonen spalten in allen Komplexen in zwei Dubletts mit leichtem Dacheffekt auf. Die restlichen Ligandsignale weisen große Ähnlichkeiten zu den *Bis*(Alkyl)-CpPN-Komplexen auf (Kapitel 3.4.2).

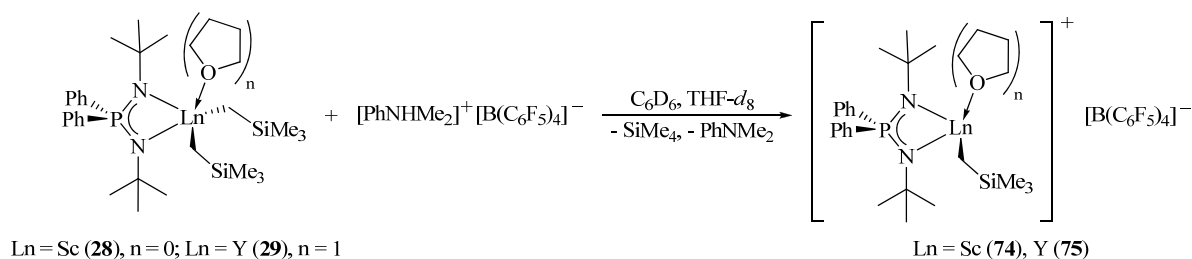
Interessanterweise kommt es nur bei der Scandium-Verbindung **70** durch die Abspaltung einer Alkylgruppe zu einem Symmetrieverlust in der Verbindung. Infolgedessen sind die Protonen der verschiedenen Cp[#]-Methylgruppen nicht mehr äquivalent. Diese erscheinen als vier Singulett bei $\delta_H = 1.37, 1.44, 1.65$ und 1.97 ppm. Entsprechend werden ebenfalls im ¹³C-NMR-Spektrum fünf Signale für die quartären Kohlenstoffatome des Cp[#]-Rings beobachtet. Zudem zeigt nur **70** zwei Dubletts für die Ln-CH₂-Gruppe mit einer Kopplung von ²J_{HH} = 11.7 Hz bei -0.53 und -0.19 ppm, was auf diastereotope Wasserstoffatome schließen lässt. Der Symmetrieverlust wird ebenfalls im aromatischen Bereich beobachtet. Dort werden zwei Multipletts der *o*-Phenyl-Protonen beobachtet. Die *meta*- und *para*-Phenyl-Protonen erzeugen ein Multiplett im Bereich von $\delta_H = 7.22$ bis 7.40 ppm. Der Grund hierfür könnte in der Koordination von nur einem THF-Molekül liegen. Der kleinste Ionenradius in der SEM-Reihe ist im Scandium-Komplex **70** mit dem sterisch anspruchsvolleren Ligandsystem (Cp[#]PPhN^{Ad}) kombiniert. Bei den anderen Komplexen liegt die Vermutung nahe, dass zwei THF-Moleküle an den Metallzentren koordinieren, da in den NMR-Spektren neben den Restprotonensignalen des THF-*d*₈ zwei weitere Signalsätze für koordiniertes THF zu beobachten waren.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des paramagnetischen Samarium-Komplexes **72** lassen sich bis auf zwei Ausnahmen gut auswerten. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum der Adamantyl-Protonen erscheinen leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu den Verschiebungen bei der *Bis*(Alkyl)-Verbindung **5**. Das breite Signal der β -Adamantyl-Protonen bei $\delta_H = -0.65$ ppm ist sehr auffällig. Die diastereotopen *endo/exo*- δ -Adamantyl-Protonen spalten in zwei Dubletts mit Dacheffekt bei $\delta_H = 0.70$ und 0.99 ppm auf. Es wurde nur ein Signal für die Cp[#]*Me*-Protonen bei $\delta_H = -1.13$ ppm beobachtet. Ausgehend von den Signalen der

SiMe₃-Gruppe und den Signalen der Cp[#]Me-Protonen konnten keine Kreuzsignale mit anderen Signalen detektiert werden, so dass die Signale zweier Cp[#]Me-Gruppen und der Sm-CH₂-Einheit nicht gefunden werden konnten. Im ¹H-NMR-Spektrum bleiben jedoch keine weiteren, nicht zugeordneten Signale übrig. Eine Erklärung hierfür dürfte die direkte Nachbarschaft zum paramagnetischen Samariumzentrum sein, so dass die bereits bei den β-Adamantyl-Protonen festgestellte Signalverbreiterung einen starken Effekt haben sollte. Die tieffeldverschobenen Protonensignale der beiden Phenylringe des Liganden erscheinen bei δ_H = 7.58 (*meta* und *para*) und 8.53 ppm (*ortho*) jeweils als breite Singulets. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt keine weiteren Auffälligkeiten, die Zuordnung der Kohlenstoffatome gelang durch HMBC- und HMQC-NMR-Experimente.

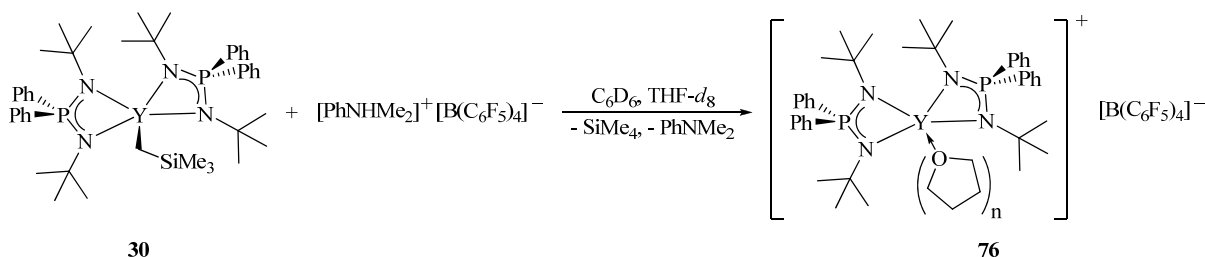
Darstellung von [{NPN}Ln(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄] und [{NPN}₂Y] [B(C₆F₅)₄]

In Schema 15 und 16 sind die Darstellungen der kationischen NPN-Spezies mit [PhNHMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄][−] gezeigt, die analog der Darstellung der kationischen CpPN-SEM-Komplexe erfolgte.



Schema 15: Darstellung von [{NPN}Ln(CH₂SiMe₃)(thf)_n]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (**74** und **75**).

Die Charakterisierung der entstehenden kationischen Komplexe [{η¹:η¹-NPN}Ln(CH₂SiMe₃)(thf)_n]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (Ln = Sc (**74**),⁹¹ Y (**75**)) und [{η¹:η¹-NPN}₂Y(thf)_n]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (**76**)⁹¹ erfolgte, wie bei den CpPN-Komplexen, über NMR-Spektroskopie. Hier wurde ebenfalls eine selektive und schnelle Umsetzung anhand der Bildung von einem Äquivalent PhNMe₂ und SiMe₄ beobachtet. Die gebildeten Ionenpaare sind thermisch stabil und bilden in nicht koordinierenden Lösungsmitteln unlösliche Öle.



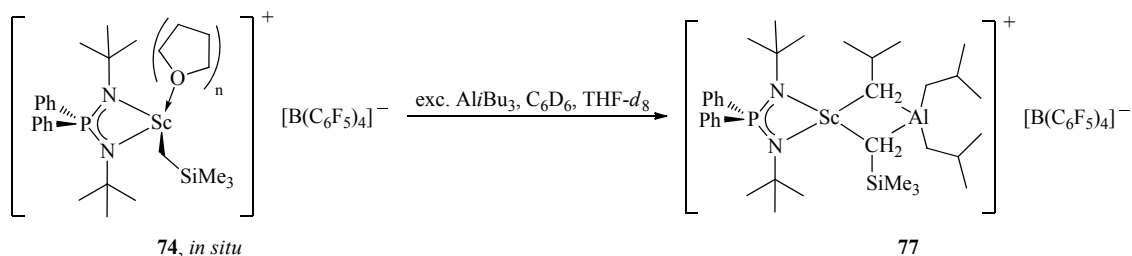
Schema 16: Darstellung von [{NPN}₂Y(CH₂SiMe₃)(thf)_n]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (**76**).

Die Anionen zeigen sehr ähnliche Merkmale, wie die der Anionen in den kationischen SEM-CpPN-Komplexen. In den ¹¹B-NMR-Spektren sind für alle Komplexe Singulets bei −16.3 ppm zu erkennen. Die ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen jeweils drei Signale für die Fluoratome (*meta*-Position: −166.7 (**74**), −167.4 (**75**) und −167.2 (**76**) ppm, *ortho*-Position: −131.8 (**74**), −132.3 (**75**) und −132.1 (**76**) ppm und *para*-Position: −163.0 (**74**), −163.6 (**75**) und −163.5 (**76**) ppm). Die C₆F₅-Einheiten weisen in den ¹³C-NMR-Spektren drei breite Dubletts bei etwa 137 (*meta*-C₆F₅), 139 (*para*-C₆F₅) und 149 ppm (*ortho*-C₆F₅) mit einer ¹J_{CF}-Kopplung von etwa 250 Hz und ein breites Signal bei etwa 125 ppm (*ipso*-C₆F₅) auf.

Die Kationen zeigen in den ^{31}P -NMR-Spektren jeweils ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 22.3$ (**74**), 22.8 (**75**) und 23.5 (**76**) ppm, welches im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen ($\delta_{\text{P}} = 12.2$ (**28**), 18.1 (**29**) und 18.1 (**30**) ppm) tieffeldverschoben ist. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für die Liganden ähnliche Signale wie in den SEM-NPN-Alkylkomplexen. Hier zeigt sich für alle Komplexe eine symmetrische Struktur und durch zusätzliche Signalsätze neben dem Restprotonensignal des THF- d_8 die Koordination von THF-Molekülen. Zudem weisen die Spektren, wie bei den kationischen CpPN-Komplexen, darauf hin, dass in den Komplexen **74** und **75** eine stärkere und kürzere Ln–C-Bindung als in den *Bis*(Alkyl)-Komplexen vorhanden ist. Dies ist durch eine deutliche Tieffeldverschiebung des Ln-CH₂-Kohlenstoffatoms in den ^{13}C -NMR-Spektren sowie insbesondere eine größere $^1J_{\text{CY}}$ -Kopplung im Komplex **75** verglichen mit den SEM-NPN-Alkylkomplexen **28** und **29** offensichtlich.

Darstellung von $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-CH}_2\text{CHMe}_2)\text{Al}(\text{iBu})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

Analog zu einer von der Arbeitsgruppe um CUI²³ dargestellten katalytisch aktiven Spezies wurde die Reaktion der kationischen Spezies **74** mit acht Äquivalenten Tri-*iso*-butylaluminium untersucht.



Schema 17: Darstellung der katalytisch aktiven Spezies $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-CH}_2\text{CHMe}_2)\text{Al}(\text{iBu})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**77**).

Bei der Reaktion zu der katalytisch aktiven Spezies $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-CH}_2\text{CHMe}_2)\text{Al}(\text{iBu})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ **77**⁹¹ handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Der Überschuss an $\text{Al}(\text{iBu})_3$ war nötig, da die Reaktion mit weniger Äquivalenten nicht selektiv und nicht vollständig stattfand. Grundsätzlich sind sowohl das ^1H -NMR-Spektrum, als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum schwer zu interpretieren, da durch den Überschuss an $\text{Al}(\text{iBu})_3$ benachbarte Signale, vor allem in den 2D-NMR-Spektren, überlagert werden. Zudem lässt das ^{31}P -NMR-Spektrum auf mehrere Nebenprodukte schließen. Jedoch zeigt keines der Nebenprodukte einen Anteil von über 6%. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für Verbindung **77** ein Signal bei 16.1 ppm beobachtet, welches etwas hochfeldverschoben ist im Vergleich zu dem kationischen Alkylkomplex **74** ($\delta_{\text{P}} = 17.2$ ppm).

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 20) zeigt die beiden verbrückenden $\mu^2\text{-CH}_2$ -Gruppen bei $\delta_{\text{H}} = -0.89$ und -0.16 ppm. Das Dublett bei $\delta_{\text{H}} = -0.16$ ppm kann dabei der $\mu^2\text{-CH}_2$ -Gruppe des koordinierten $\text{Al}(\text{iBu})_3$ durch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit der CHMe_2 -Gruppe zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = -0.89$ ppm ist dagegen ein Singulett, zudem koppelt das Signal der SiMe_3 -Gruppe bei $\delta_{\text{H}} = 0.25$ ppm im HMBC-Spektrum eindeutig mit der $\mu^2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$ -Gruppe. Die Identifikation des Signals der *tert*-Butyl-Gruppen bei $\delta_{\text{H}} = 1.07$ ppm erfolgte über die typische Verschiebung des quartären Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{C}} = 54.4$ ppm) und der anschließenden Zuordnung der koppelnden Signale im HMBC-Spektrum.

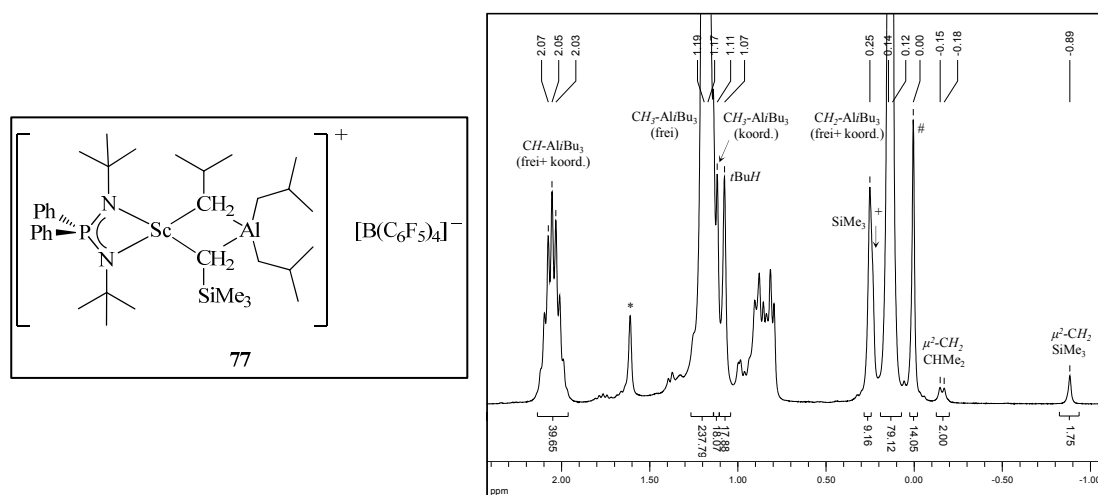


Abb. 20: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **77** in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (27 °C, 300.1 MHz). Die verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: # TMS, + Schliff fett und * Restprotonensignal von $\text{THF-}d_8$.

Deutlich zu sehen sind bei 1.12 ppm die sechs Methylgruppen des AlBu_3 -Moleküls, das an die kationische Spezies koordiniert ist. Im Vergleich zu den Signalen der Methylgruppen der freien AlBu_3 -Moleküle ($\delta_{\text{H}} = 1.18$ ppm) sind diese leicht hochfeldverschoben. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass das Aluminiumatom des koordinierten AlBu_3 seinen Elektronenmangel durch die Koordination an die kationische Spezies ausgleicht und daher weniger anziehend auf die Elektronen der Alkylreste wirkt. Diese werden dadurch besser abgeschirmt. Die restlichen Gruppen des koordinierten AlBu_3 sind nicht eindeutig identifizierbar. Der aromatische Bereich des Spektrums ist dem der kationischen Spezies **74** sehr ähnlich.

Ein besonders erwähnenswertes Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal der $\mu^2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$ -Gruppe bei $\delta_{\text{C}} = -3.0$ ppm. Dieses Signal ist im Vergleich zu **74** um rund 50 ppm hochfeldverschoben. Dies ist ein starker Hinweis auf die Koordination des AlBu_3 an die kationische Spezies.

Insgesamt kann aus der NMR-Charakterisierung der Verbindung **77**, die aus der kationischen Spezies **74** durch Zugabe von AlBu_3 hergestellt werden konnte, auf eine Struktur geschlossen werden, die der von CUI *et al.* charakterisierten Spezies sehr ähnlich ist.²³

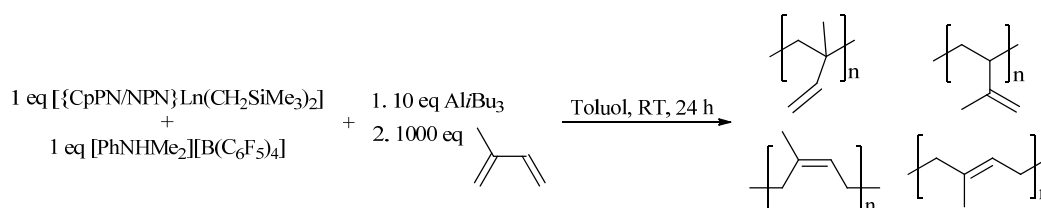
6.4.2 Polymerisation

Bis(Alkyl)-SEM-Komplexe haben sich in der Vergangenheit als hoch aktive Präkatalysatoren für die Polymerisation von Isopren und Styrol erwiesen. Sie werden durch Alkylabstraktion durch Boratverbindungen und Aluminiumalkyle aktiviert. Nach der erfolgreichen Darstellung der kationischen CpPN- und NPN-Komplexe (vgl. Kapitel 6.4.1) wurden diese auf ihre Aktivität in der kationischen Polymerisation von Isopren und Styrol getestet. Zudem wurden die SEM-Komplexe als Einkomponenten-Katalysatoren in der MMA-Polymerisation sowie in der ROP von L,L-Dilactid und ϵ -Caprolacton eingesetzt. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Isopren-Polymerisation

Für die Katalysetests wurden als erstes die NPN- und CpPN-Komplexe (1 eq) und das aktivierende Borat $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1 eq) abgewogen, als Feststoffe vermengt und in Toluol gelöst. Anschließend wurde AlBu_3 (10 eq) als Scavenger und zur Aktivierung hinzugefügt und nach einer halben Stunde die

Polymerisation durch die Zugabe von Isopren (1000 eq) gestartet. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion mit feuchtem Toluol beendet und das Polymer in salzsaurem Methanol, das mit 2,4-Di-*tert*-butyl-4-methyl-phenol als Radikalfänger versetzt war, ausgefällt (Schema 18).



Schema 18: Schematische Darstellung der Isoprenpolymerisation mit CpPN- und NPN-SEM-Alkylkomplexen.

Zur Analyse der Mikrostruktur des Polyisoprens stehen verschiedene Möglichkeiten, wie IR-Spektroskopie,⁹⁴ quantitative ¹³C-NMR-Spektroskopie^{23,42a} oder ¹H-NMR-Spektroskopie⁹⁵ zur Verfügung. Aufgrund der geringen Häufigkeit des ¹³C-Isotops und sehr langen Relaxationszeiten der Kerne, ist eine quantitative Analyse über ¹³C-NMR-Spektroskopie jedoch schwierig. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Methode der ¹H-NMR-Spektroskopie zurückgegriffen, die standardmäßig in der Literatur verwendet wird. Die Mikrostrukturen der Isoprenpolymerisationen wurden durch Integration der Resonanzen in den relevanten Bereichen $\delta_{\text{H}} = 1.5\text{--}1.6$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 0.9$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300.1 MHz) ermittelt. Diese Signale sind der sp²-gebundenen Methylgruppe eines jeden Isomers zuzuordnen.⁹⁵ Da meistens keine grundliniengetrenten Signale beobachtet wurden, musste das Integral mittels Linienformanalyse mit dem Programm MestReC⁹⁶ ermittelt werden (Abb. 21).

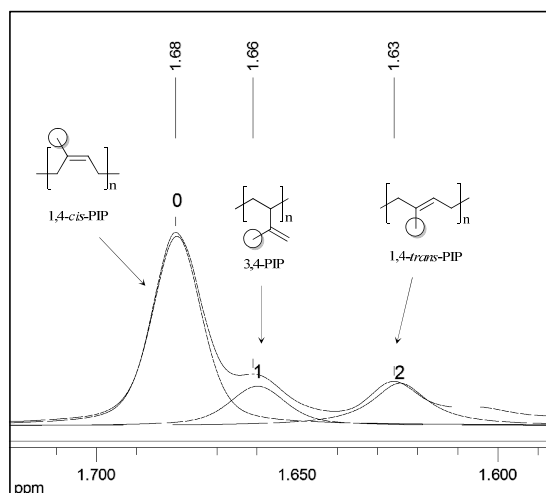


Abb. 21: Beispielhafte Auswertung der Mikrostruktur des mit Verbindung **16** polymerisierten Isoprens (Eintrag 9, Tabelle 7; 300.1 MHz, CDCl₃).

Die Polymerisationsansätze und die mittels dieser Methode bestimmten Anteile der Isomere sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von THF, zur besseren Löslichkeit des Borats und der kationischen Spezies, die Katalysatoren deaktiviert. Dies liegt wohl daran, dass THF an die *active site* des Katalysators koordiniert und diesen dadurch deaktiviert. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Literatur erwähnt.^{42a}

Komplex [{NPN}₂Y(CH₂SiMe₃)] (**30**) zeigte, wie erwartet, keine katalytische Aktivität (nicht in der Tabelle gezeigt), da im kationischen Komplex **75** keine weitere Alkylgruppe vorhanden ist.

Tabelle 7: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation in Toluol.⁹¹

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
1	[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	106 ^a	46	26	27	1
2	[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	105 ^a	70	15	15	0
3	[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	3 ^b	-	-	-	-
4	[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	38	58	20	21	1
5	[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	32	61	21	18	1
6	[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	27	74	13	12	1
7	[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	20	71	19	9	2
8	[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	22	76	12	11	1
9	[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (16)	54	64	19	17	1
10	[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (16)	30	57	21	21	2

Äquivalente: Komplex:Borat:Al*i*Bu₃:Isopren = 1:1:10:1000, LM: Toluol (c = 1 mol/L), t: 24 h, T: RT; Die Anteile an unterschiedlich verknüpftem Polyisopren wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; Die Polymere lösten sich nicht vollständig in THF, daher wurden keine GPC-Spektren aufgenommen; ^a Die Ausbeute über 100% ist darauf zurückzuführen, dass das Isopren volumetrisch abgemessen wurde und zum Zeitpunkt der Abmessung auf -80 °C heruntergekühlt war; ^b Ausbeute zu gering für ¹H-NMR-spektroskopische Analyse.

Grundsätzlich zeigt sich, dass das [{NPN}Ln(CH₂SiMe₃)₂]-System eine quantitative Ausbeute liefert. Zudem weist Komplex [{NPN}Sc(CH₂SiMe₃)₂] (**28**) mit 27% die höchste 3,4-Selektivität aller getesteten Katalysatoren auf (Eintrag 1). Dies liegt wohl daran, dass die Isoprenmoleküle durch den sehr kleinen Ionenradius des Scandiums häufiger nur mit der sterisch weniger anspruchsvollen 3,4-Doppelbindung koordinieren können. Der Komplex [{NPN}Y(CH₂SiMe₃)₂(thf)] (**29**) weist mit 70% eine hohe *cis*-1,4-Selektivität auf (Eintrag 2).

Erstaunlicherweise liefert Komplex [{CpTMP^{Ph}N^{Ad}}Sc(CH₂SiMe₃)₂] (**16**) gute Ausbeuten (Eintrag 9), während der analoge Yttrium-Komplex (**18**) keine katalytische Aktivität aufweist (nicht in der Tabelle gezeigt). Der Komplex [{Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}}Y(CH₂SiMe₃)₂] (**11**) zeigt hingegen eine gute Aktivität (Eintrag 4), während der analoge Scandium-Komplex (**9**) nahezu inaktiv ist (Eintrag 3). Nahezu inaktiv (nicht in der Tabelle gezeigt) waren auch die [{Cp[#]P^{Me}N^{Ad}}Ln(CH₂SiMe₃)₂]-Komplexe **1** (Sc) und **3** (Y).

Das Ligandensystem [Cp[#]P^{Ph}N^{Ad}] wurde mit mehreren Zentralatomen (Sc, Y, Sm, Nd und Pr) getestet (Eintrag 3, 4, 6–8). Der Scandiumkomplex **9**, der das Metallatom mit dem kleinsten Ionenradius besitzt, liefert als einziger nur sehr wenig Ausbeute. Die Mikrostrukturen aller Polymere sind sehr ähnlich und zeigen einen hohen Anteil *cis*-1,4-Polyisopren (58–76%). Die *cis*-1,4-Selektivität nimmt mit der Größe des Zentralatoms tendenziell zu.

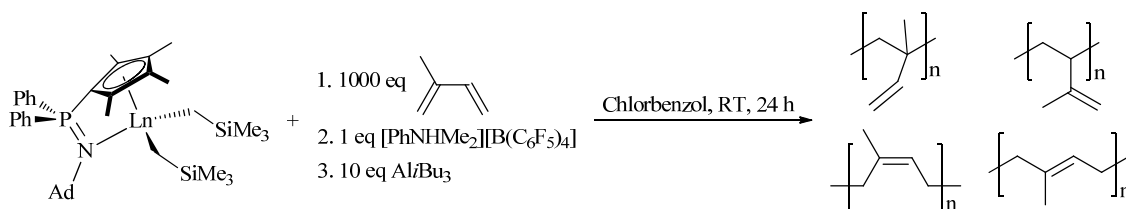
Zwei Polymerisationen wurden zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit mehrmals durchgeführt (Eintrag 4/5 und 9/10). Es ist zu erkennen, dass sich bei der Mikrostruktur relativ kleine Abweichungen (1–7%) ergeben, während die Ausbeuten eine höhere Abweichung aufweisen, welche mit der Katalysatorkonzentration zusammenhängt.

Weiterhin wurde der Einfluss von Lösungsmitteln, Borat, Aluminiumalkyl und der Reihenfolge der Chemikalien auf die Ausbeute und Mikrostruktur des PIP untersucht. Als erstes wurde die Reihenfolge der Zugabe verändert. Um eine selektive Reaktion zur kationischen Spezies zu erhalten wurde eine Lösung des Komplexes tropfenweise mit einer Lösung des Borats umgesetzt. Dies zeigte jedoch keine großen Verbesserungen. Weitere Versuche, zur Verwendung von z. B. [Et₃NH]⁺[BPh₄]⁻ als BRØNSTEDT-

Säure-Salz, das ein stärker LEWIS-basisches *WCA* enthält, oder der Einsatz des sterisch weniger anspruchsvollen Aluminiumorganyls AlMe_3 , führten ebenfalls zu keinen Verbesserungen der Katalysetestes.

Eine Veränderung zeigte sich bei der Verwendung von Chlorbenzol als Lösungsmittel. Dieses ist polarer als Toluol, wodurch sich das Borat und die kationische Spezies besser lösen, gleichzeitig verfügt es im Gegensatz zu THF über ein nur geringes Koordinationsvermögen. Desweiteren wurde das Isopren vor dem Borat hinzugegeben, um die kationische Spezies durch Wechselwirkung des Isoprens mit dem kationischen Metallzentrum bis zur Polymerisation zu stabilisieren.

Für die Katalysetestes wurden die Komplexe abgewogen (1 eq), in Chlorbenzol gelöst und mit Isopren (1000 eq) versetzt. Dann erfolgte die tropfenweise Zugabe des $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Lösung (1 eq). Nach 15 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe des Cokatalysators AlBu_3 (10 eq) gestartet. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion mit feuchtem Toluol beendet und das Polymer in salzsaurem Methanol, das mit 2,4-Di-*tert*-butyl-4-methyl-phenol als Radikalfänger versetzt war, ausgefällt (Schema 19).



Schema 19: Schematische Darstellung der Isoprenpolymerisation mit CpPN-SEM-Alkylkomplexen.

Die Polymerisationsansätze und die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten Anteile der Isomere sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation in Chlorbenzol.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
11	$[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29)	105 ^a	74	14	12	0
12	$[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (9)	28	56	22	22	0
13	$[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (10)	22	37	29	33	1
14	$[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (11)	6	66	18	15	0
15	$[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (13)	1	45	52	3	0
16	$[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (14)	1	57	34	9	0
17	$[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (15)	1	34	53	6	7

Äquivalente: Komplex:Borat: AlBu_3 :Isopren = 1:1:10:1000, LM: Chlorbenzol ($c = 1 \text{ mol/L}$), t : 24 h T : RT; Die Anteile an unterschiedlich verknüpftem Polyisopren wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt; ^a Die Ausbeute über 100% ist darauf zurückzuführen, dass das Isopren volumetrisch abgemessen wurde und zum Zeitpunkt der Abmessung auf -80°C heruntergekühlt war.

Als erstes fällt auf, dass die katalytische Aktivität der Komplexe mit steigendem Ionenradius der SEM sinkt. Die höchsten Ausbeuten wurden bei den durch Verbindung **9** und **10** katalysierten PIP erreicht, wobei mäßige Selektivitäten von 1,4-*cis*-PIP von 56% und 37% erzielt wurden (Eintrag 12 und 13). Die höchste 1,4-*cis*-Selektivität wurde bei Verbindung **11** mit 66% erreicht, allerdings bei einer Ausbeute von nur 6% (Eintrag 14). Bei den übrigen Katalysatoren **13**, **14** und **15** bewegten sich die 1,4-*cis*-Selektivitäten im Bereich von 34-57%, bei Ausbeuten von nur 1% (Eintrag 15–17). Die nicht in der Tabelle aufgeführte Katalyse mit dem Komplex $[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**12**) führte zu keiner Ausbeute.

Als zweites fällt die sehr hohe katalytische Aktivität des Yttrium-NPN-Komplexes **29** auf, welcher eine quantitative Ausbeute erreicht und eine hohe 1,4-*cis*-Selektivität von 74% aufweist (Eintrag 11). Vom isolierten Polymer wurde daher eine GPC-Messung in THF durchgeführt, die ein Molekulargewicht M_n von $1.36 \cdot 10^5$ mit einer mäßigen Polydispersität von 2.27 zeigte.

Tabelle 9: GPC-Ergebnisse der $[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ -katalysierten (**29**) Darstellung von Polyisopren.

Präkatalysator	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
$[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29)	105	$1.36 \cdot 10^5$	$3.09 \cdot 10^5$	2.27

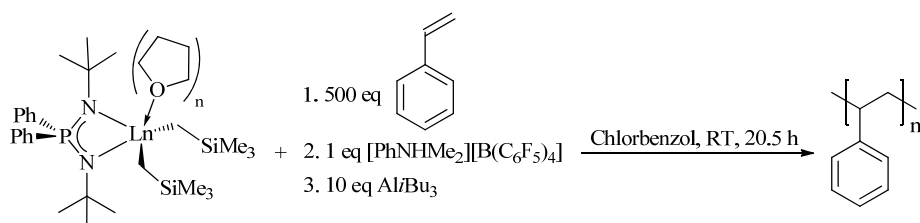
GPC: THF.

Die Zugabe des Al/Bu_3 als Cokatalysator und Scavenger nach der Zugabe des Monomers erklärt hier die deutlich schlechtere Ausbeute und 1,4-*cis*-Selektivität. Vorteile bieten dagegen die Verwendung von Chlorbenzol statt Toluol, die langsame Zugabe einer Lösung des Borats sowie die Stabilisierung der reaktiven kationischen Spezies durch Isopren bis zum Start der Katalyse durch Zugabe des Al/Bu_3 . Eine nicht untersuchte Variation ist die Zugabe des Al/Bu_3 vor dem Borat womit die Zugabe des Isoprens die Polymerisation starten würde.

Styrol-Polymerisation

Die kationische Styrolpolymerisation wurde mit den NPN-Komplexen $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**28**) und $[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (**29**) getestet. Als erstes wurden die Katalysen in Toluol durchgeführt, wobei keine Polymerisation festgestellt werden konnte. Bei der Polymerisation in Chlorbenzol wurden ohne die Zugabe von Al/Bu_3 nur Spuren an Polystyrol erhalten, während eine etwas höhere Ausbeute für die Polymerisation mit dem Zusatz von Al/Bu_3 erzielt werden konnte.

Die Katalysetestes wurden analog zur Isoprenpolymerisation durchgeführt, indem der Komplex (1 eq) in Chlorbenzol gelöst wurde, 500 Äquivalente Styrol hinzugegeben wurden, eine Lösung des Borats in Chlorbenzol hinzuge tropft und die Polymerisation mit der Zugabe von zehn Äquivalenten Al/Bu_3 gestartet wurde. Nach 20.5 Stunden wurde die Reaktion mit feuchtem Toluol beendet und das Polymer in salzsaurem Methanol ausgefällt (Schema 20).



Schema 20: Schematische Darstellung der Styrolpolymerisation mit NPN-SEM-Alkylkomplexen.

Tabelle 10: Ergebnisse der $[\{\text{NPN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ -katalysierten (**28** und **29**) Darstellung von Polystyrol.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)
1	$[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)	15
2	$[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29)	3

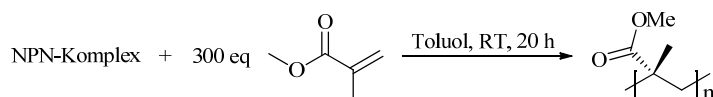
Äquivalente: Komplex:Borat: Al/Bu_3 :Styrol = 1:1:10:500, LM: Chlorbenzol ($c = 1 \text{ mol/L}$), $t = 20.5 \text{ h}$, T: RT.

Die Ausbeute der $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -katalysierten (**28**) Styrolpolymerisation ist deutlich höher als die der $[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ -katalysierten (**29**). Ein Grund könnte die Deaktivierung des Komplexes

durch das THF-Molekül sein, welches bereits im Komplex **29** am Yttrium koordiniert. Aufgrund der geringen Ausbeuten konnte keine Taktizität bestimmt werden. Wegen der mäßigen Aktivität in der Styrolpolymerisation wurde diese Katalyse im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Methylmethacrylat-Polymerisation

Die Polymerisation von MMA wurde ebenfalls nur mit den NPN-Komplexen getestet. Der Katalysator (1 eq) wurde in Toluol gelöst und anschließend die Katalyse durch die schnelle Zugabe von 300 eq Methylmethacrylat gestartet. Es wurde kein Cokatalysator zugegeben. Nach 20 Stunden wurde die Reaktion mit feuchtem Toluol beendet und das Polymer in Methanol bei 0 °C ausgefällt (Schema 21). Die Taktizität von PMMA wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei die chemische Verschiebung der α -Methylgruppe am asymmetrischen Zentrum ($\delta_{\text{H}} = 0.9\text{--}1.4$ ppm) als Indikator verwendet wurde.⁹⁷ Die erzielten Ausbeuten sowie die aus den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 300.1 MHz) durch Linienformanalyse ermittelten Triaden sind in Tabelle 11 aufgelistet.



Schema 21: Schematische Darstellung der MMA-Polymerisation mit NPN-SEM-Alkylkomplexen.

Tabelle 11: Ergebnisse der MMA-Polymerisation.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	Taktizität (mm/mr/rr) ^a
1	[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	2	41/26/33
2	[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	4	18/24/58
3	[{NPN} ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃)] (30)	13	7/26/67
4	[{NPN} ₂ Sm{N(SiMe ₃) ₂ } ₂] (50)	1 ^b	-

Äquivalente: Komplex:MMA = 1:300, LM: Toluol (c = 1 mol/L), t = 20 h, T: RT; ^a Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, m: *meso*-, r: *racemisch*-, mm: isotaktische, mr: ataktische, rr: syndiotaktische Diade; ^b Ausbeute ist zu gering für ¹H-NMR-spektroskopische Analyse.

Alle Katalysatoren zeigen eine sehr geringe Aktivität in der Polymerisation von MMA. Die höchste erzielte Ausbeute wurde durch den Yttrium-NPN-*mono*(Alkyl)-Komplex **30** mit 13% erzielt. Das durch Komplex **30** und Yttrium-NPN-*bis*(Alkyl)-Komplex **29** katalysierte PMMA besitzt einen mäßigen Anteil an syndiotaktischem Polymer (58–67%), während das PMMA aus der Scandium-NPN-*bis*(Alkyl)-Komplex **28** katalysierten Reaktion einen hohen Anteil an isotaktischem Polymer enthält (41%). Wegen der mäßigen Aktivität und Selektivität der NPN-Komplexe in der MMA-Polymerisation wurde diese Katalyse im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

L,L-Dilactid-Polymerisation

Die katalytische Aktivität in der ROP von L,L-Dilactid wurde mit den CpPN-SEM-Alkylkomplexen untersucht. Dazu wurden die Komplexe nach unterschiedlichen Katalysevorschriften gehandhabt, wobei stets ein Initiator/Monomer-Verhältnis von 1:300 gewählt wurde und keine Cokatalysatoren zugegeben wurden.

Die ersten Katalysatortests in der Lactidpolymerisation wurden in THF durchgeführt. Dafür wurde der Komplex in THF gelöst und die Polymerisation durch Zugabe einer Lösung von Dilactid in THF gestartet. Die Ergebnisse der Dilactid-Polymerisation sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Ergebnisse der ROP von L,L-Dilactid in THF.

Eintrag	Präkatalysator	t (h)	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
1	$[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)	3	60	$8.75 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^5$	1.42
2	$[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)	24	84	$7.35 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^5$	1.43
3	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (11)	1	-	-	-	-
4	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (11) ^a	3	13	$7.82 \cdot 10^4$	$1.19 \cdot 10^5$	1.52
5	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (9)	48	50	- ^b	-	-
6	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (15)	1	-	-	-	-

Äquivalente: Komplex:Dilactid = 1:300, LM: THF ($c = 0.5$ mol/L), GPC: THF, T: RT; ^a Versuch wurde mit einer Ausbeute von 10% wiederholt; ^b Eine GPC-Messung konnte nicht durchgeführt werden.

Die Reaktionslösung ist in den ersten Versuchen zwar schnell zu einem Gel erstarrt, als die Polymerisationen jedoch nach einer Stunde abgebrochen wurde (Eintrag 3 und 6), konnte kein Polymer mit Methanol ausgefällt werden. Bei längeren Reaktionszeiten wurde Polymer erhalten und je länger polymerisiert wurde, desto höher waren die Ausbeuten (Eintrag 1, 2, 4 und 5).

Als Nächstes wurden Katalyseversuche durchgeführt, bei denen 3 mL einer 1 molaren THF-Lösung des Dilactids in eine Lösung des Katalysators in 3 mL Toluol gegeben wurden (Tabelle 13).

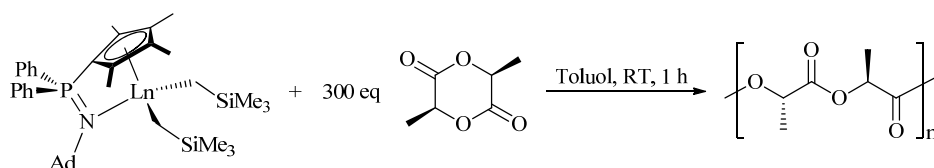
Tabelle 13: Ergebnisse der ROP von L,L-Dilactid in Toluol/THF.

Eintrag	Präkatalysator	t (h)	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
7	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (9)	1	19	$7.19 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^5$	1.74
8	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (12)	1	-	-	-	-
9	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (13)	1	-	-	-	-

Äquivalente: Komplex:Dilactid = 1:300, LM: Toluol/THF ($c = 0.5$ mol/L), GPC: 5%-TFA in THF, T: RT.

Auch hier zeigten die Alkylkomplexe des Samariums und Ytterbiums nach einer Stunde Reaktionszeit keine katalytische Aktivität. Der Komplex $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ hingegen katalysierte mit mäßiger Aktivität die Dilactidpolymerisation bei einer Ausbeute von 19%. Das erreichte Molekulargewicht von $M_n = 7.19 \cdot 10^4$ g·mol⁻¹ deutet auf ein geringes Verhältnis von aktivem Katalysator zu Monomer hin.

Nachfolgend wurden die Katalyseversuche in reinem Toluol durchgeführt. Dazu wurde eine Suspension von L,L-Dilactid in Toluol rasch mit einer Lösung des Katalysators in Toluol versetzt und für eine Stunde gerührt (Schema 22). Hierbei zeigte sich, dass bei einer Monomerkonzentration von 0.5 mol/L die Viskosität innerhalb weniger Minuten sehr stark ansteigt und die Reaktionslösung nicht mehr gerührt werden konnte (Tabelle 14). Dieses Problem konnte durch eine Verringerung der Konzentration auf 0.2 mol/L umgangen werden. Die Ergebnisse der Dilactid-Polymerisation sind in Tabelle 15 aufgelistet.



Schema 22: Schematische Darstellung der Dilactid-Polymerisation mit CpPN-SEM-Alkylkomplexen.

Tabelle 14: Ergebnisse der ROP von 1,3-Dilactid in Toluol ($c = 0.5 \text{ mol/L}$).

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
10	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (11)	>75 ^a	$6.62 \cdot 10^4$	$1.22 \cdot 10^5$	1.84
11	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (15)	98	$7.82 \cdot 10^4$	$1.34 \cdot 10^5$	1.71

Äquivalente: Komplex:Dilactid = 1:300, LM: Toluol ($c = 0.5 \text{ mol/L}$), t : 1 h, GPC: 5%-TFA in THF, T: RT ^a Aufgrund der hohen Viskosität konnte das Produkt nicht vollständig aus dem Reaktionsgefäß entnommen und gewogen werden.

Tabelle 15: Ergebnisse der ROP von 1,3-Dilactid in Toluol ($c = 0.2 \text{ mol/L}$).

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
12	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (9)	5	- ^a	-	-
13	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (10)	77	$1.32 \cdot 10^5$	$2.60 \cdot 10^5$	1.96
14	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (10) ^b	63	$8.86 \cdot 10^4$	$1.45 \cdot 10^5$	1.63
15	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (12)	35	$5.91 \cdot 10^4$	$9.80 \cdot 10^4$	1.65
16	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (11)	94	$5.72 \cdot 10^4$	$9.68 \cdot 10^4$	1.69
17	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (13)	98	$5.01 \cdot 10^4$	$8.04 \cdot 10^4$	1.60
18	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (14)	100	$6.02 \cdot 10^4$	$9.57 \cdot 10^4$	1.59
19	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (15)	99	$5.58 \cdot 10^4$	$8.87 \cdot 10^4$	1.59
20	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (2)	90	- ^c	-	-
21	$[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (6)	94	- ^c	-	-

Äquivalente: Komplex:Dilactid = 1:300, LM: Toluol ($c = 0.2 \text{ mol/L}$), t : 1 h, GPC: 5%-TFA in THF, T: RT ^a Die Probenmenge reichte nicht für eine GPC-Messung aus, Versuch wurde mit einer Ausbeute von 6% wiederholt;

^b Äquivalente: Komplex:Dilactid = 1:360, $c \sim 0.2 \text{ mol/L}$; ^c Eine GPC-Messung wurde nicht vorgenommen.

Alle Katalyseversuche zeigten eine hohe Aktivität der getesteten Komplexverbindungen in der ROP von Dilactid.

Bei einer Konzentration von 0.5 mol/L im Vergleich zur Reaktionsführung bei 0.2 mol/L bei gleichem Katalysator/Monomer-Verhältnis (Eintrag 10 gegenüber 16 und 11 gegenüber 19) werden, aufgrund des schon in den ersten Reaktionsminuten beobachteten starken Viskositätsanstiegs, höhere Molekulargewichte und breitere Molekulargewichtsverteilungen erreicht.

Die Komplexe mit den kleineren Metallen (Sc, Lu und Yb) zeigen eine geringe bis mäßige Aktivität in der LEWIS-Säure-katalysierten ROP von Dilactid (Eintrag 12, 13 und 15). Gleichzeitig liefen diese im Vergleich hohe Molekulargewichte (Eintrag 13 und 15) und die Katalyse mit Verbindung **10** weist eine deutlich höhere PDI von fast 2 auf (Eintrag 13). Beide Faktoren sprechen für ein geringes Verhältnis aktive Katalysatorspezies zu Monomer, bzw. eine langsame Initiierung, die mit dem sterischen Anspruch um die kleineren Metalle zusammenhängt.

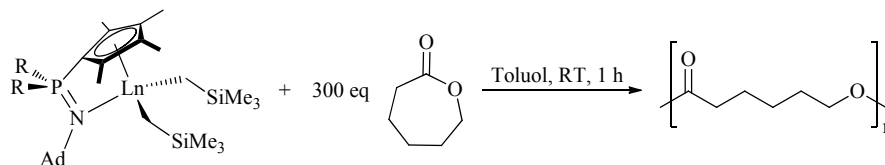
Die Katalysatorsysteme mit den größeren SEM (Y, Sm, Nd und Pr) zeigen hingegen fast quantitative Polymerausbeuten bei Molekulargewichten von $5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ (Eintrag 16–19) und einer guten Polydispersität, welche in allen Versuchen bei etwa 1.6 lag.

Die Polymerisationen mit dem $\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}$ -Ligandensystem zeigen sowohl für Komplexe der kleinen (Lu) als auch der großen (Nd) SEM fast quantitative Ausbeuten (Eintrag 20 und 21).

ϵ -Caprolacton-Polymerisation

Die katalytische Aktivität der $\text{Cp}^\# \text{PN}$ - und NPN-SEM -Alkylkomplexe wurde anhand der ROP von ϵ -Caprolacton untersucht.

Aufgrund des vermuteten, deaktivierenden Charakters von THF wurde die Polymerisation von ϵ -Caprolacton ausschließlich in Toluol durchgeführt, wofür eine Lösung von 30 μ mol des SEM-Alkylkomplexes in 18 mL Toluol vorgelegt und rasch bei Raumtemperatur mit 1 mL ϵ -Caprolacton (9 mmol, 300 eq) versetzt wurde. Nach der Zugabe von ϵ -Caprolacton in die Katalysator-Lösung nahm die Viskosität der Reaktionslösung sehr schnell stark zu. Nach einer Stunde Reaktionsdauer wurde die Reaktion mit feuchtem Toluol abgebrochen und das Polymer in auf 0 °C gekühltem Methanol ausgefällt (Schema 23).



Schema 23: Schematische Darstellung der ϵ -Caprolacton-Polymerisation mit CpPN-SEM-Alkylkomplexen.

Im Unterschied zur Polymerisation von L,L-Dilactid blieb das Reaktionsgemisch mit den meisten Katalysatoren bei einer Konzentration von 0.5 mol/L rührbar, weshalb dieser Reaktionsparameter nicht variiert wurde. Die Ergebnisse der Katalyseversuche sind in Tabelle 16 und 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Ergebnisse der Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit $[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Ln(CH_2SiMe_3)_2]$ -Komplexen 1–7.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
1	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Sc(CH_2SiMe_3)_2]$ (1)	98	- ^a	-	-
2	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Lu(CH_2SiMe_3)_2]$ (2)	96	$6.44 \cdot 10^4$	$1.48 \cdot 10^5$	2.29
3	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Yb(CH_2SiMe_3)_2]$ (4)	98	$6.64 \cdot 10^4$	$1.41 \cdot 10^5$	2.12
4	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (3)	94	$6.08 \cdot 10^4$	$1.43 \cdot 10^5$	2.35
5	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Sm(CH_2SiMe_3)_2]$ (5)	100	$7.67 \cdot 10^4$	$1.93 \cdot 10^5$	2.52
6	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Nd(CH_2SiMe_3)_2]$ (6)	94	$6.12 \cdot 10^4$	$1.33 \cdot 10^5$	2.17
7	$[\{Cp^{\#}P^{Me}N^{Ad}\}Pr(CH_2SiMe_3)_2]$ (7)	102 ^b	$1.18 \cdot 10^5$	$2.74 \cdot 10^5$	2.32

Äquivalente: Komplex: ϵ -Caprolacton = 1:300, LM: Toluol ($c = 0.2$ mol/L), t : 1 h, T: RT, GPC: 5%-TFA in THF;

^a Konnte nicht filtriert werden, Versuch wurde mit 97% Ausbeute und analogem Ergebnis wiederholt; ^b Ausbeuten über 100% sind auf unvollständige Trocknung, Wägefehler und das volumtrische Abmessen des Monomers zurückzuführen.

Tabelle 17: Ergebnisse der Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit $[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Ln(CH_2SiMe_3)_2]$ -Komplexen 9–15.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
8	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Sc(CH_2SiMe_3)_2]$ (9)	102 ^a	$1.33 \cdot 10^5$	$3.07 \cdot 10^5$	2.31
9	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Lu(CH_2SiMe_3)_2]$ (10)	91	$3.50 \cdot 10^4$	$8.45 \cdot 10^4$	2.42 ^b
10	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Yb(CH_2SiMe_3)_2]$ (12)	94	$5.87 \cdot 10^5$	$1.37 \cdot 10^5$	2.13
11	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (11)	102 ^a	$7.11 \cdot 10^5$	$1.25 \cdot 10^5$	1.92
12	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Sm(CH_2SiMe_3)_2]$ (13)	94	$5.51 \cdot 10^5$	$1.31 \cdot 10^5$	2.38
13	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Nd(CH_2SiMe_3)_2]$ (14)	90	$7.65 \cdot 10^5$	$1.44 \cdot 10^5$	1.88
14	$[\{Cp^{\#}P^{Ph}N^{Ad}\}Pr(CH_2SiMe_3)_2]$ (15)	90	$3.21 \cdot 10^5$	$1.00 \cdot 10^5$	3.12 ^c

Äquivalente: Komplex: ϵ -Caprolacton = 1:300, LM: Toluol ($c = 0.2$ mol/L), t : 1 h, T: RT, GPC: 5%-TFA in THF;

^a Ausbeuten über 100% sind auf unvollständige Trocknung, Wägefehler und das volumtrische Abmessen des Monomers zurückzuführen; ^b Signal hat eine Schulter; M_n/M_w kann nur als Näherung betrachtet werden;

^c Chromatogramm zeigte bimodale Verteilung; M_n/M_w kann nur als Näherung betrachtet werden.

Alle Katalyseversuche mit den CpPN-SEM-Alkylkomplexen 1–7 und 9–15 zeigten eine hohe Aktivität in der ROP von ϵ -Caprolacton. Es wurde in allen Fällen Poly- ϵ -Caprolacton in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten. Die Molekulargewichte M_n sind stark unterschiedlich und bewegen sich im Bereich von $3.5 \cdot 10^4$ – $7.1 \cdot 10^5$ g/mol. Die Polydispersitäten bewegen sich im Bereich von 1.9–2.5. Ein Grund dafür kann darin liegen, dass die Reaktionslösungen schnell viskos und gelartig wurden. Dies führt zu einem

ungleichmäßigen Wachstum der Polymerketten. Allgemein lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Größe des Zentralatoms und dem Molekulargewicht oder der Polydispersität feststellen.

Die CpPN-Phenyl-Komplexe (**35–38**) wurden ebenfalls nach obiger Polymerisationsvorschrift untersucht (Tabelle 18) und zeigten allesamt fast quantitative Ausbeuten.

Tabelle 18: Ergebnisse der Polymerisation von ε -Caprolacton mit SEM-CpPN-Phenyl-Komplexen.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)
15	$[\{\text{Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{ScPh}_2]$ (35)	98
16	$[\{\text{Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{LuPh}_2]$ (36)	96
17	$[\{\text{Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{YbPh}_2]$ (38)	93
18	$[\{\text{Cp}^{\text{PMeNAd}}\}\text{YPh}_2]$ (37)	97

Äquivalente: Komplex: ε -Caprolacton = 1:300, LM: Toluol ($c = 0.2 \text{ mol/L}$),
t: 1 h, T: RT; Eine GPC-Messung wurde nicht vorgenommen.

Zudem wurden nach der bewährten Polymerisationsvorschrift die NPN-Komplexe in ihrer katalytischen Aktivität gegenüber ε -Caprolacton getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Ergebnisse der Polymerisation von ε -Caprolacton mit SEM-NPN-Komplexen und $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Verbindungen.

Eintrag	Präkatalysator	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
19	$[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)	98	$4.01 \cdot 10^4$	$6.94 \cdot 10^4$	1.73
20	$[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29)	96	$3.68 \cdot 10^4$	$7.56 \cdot 10^4$	2.05
21	$[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (30)	93	$3.38 \cdot 10^4$	$6.20 \cdot 10^4$	1.83
22	$[(\text{NPN})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (49)	98	- ^a	-	-
23	$[(\text{NPN})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (59)	97	$3.42 \cdot 10^4$	$6.84 \cdot 10^4$	2.00
24	$\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	98	$5.16 \cdot 10^4$	$1.41 \cdot 10^5$	2.74
25	$\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	97	- ^a	-	-
26	$\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	98	$5.15 \cdot 10^4$	$1.30 \cdot 10^5$	2.52

Äquivalente: Komplex: ε -Caprolacton = 1:300, LM: Toluol ($c = 0.2 \text{ mol/L}$), t: 1 h,
T: RT, GPC: 5%-TFA in THF; ^a Eine GPC-Messung wurde nicht vorgenommen.

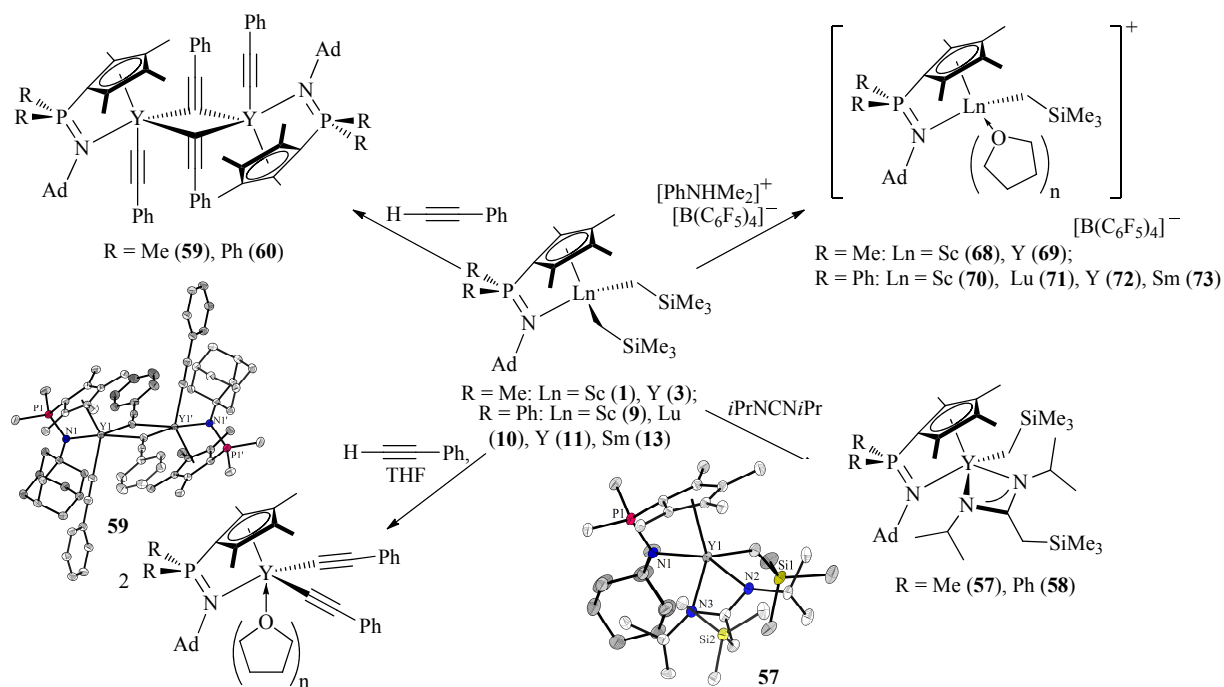
Alle eingesetzten Katalysatoren liefern hohe Ausbeuten von Poly(ε -Caprolacton). Die Molekulargewichte M_n liegen nahe beieinander und bewegen sich im Bereich von $3.4 \cdot 10^4$ – $4.0 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$. Die Polydispersitäten der Proben sind relativ hoch (1.7–2.1). Zum Vergleich wurden die $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Präkursoren unter den gleichen Bedingungen getestet. Diese zeigten ähnliche Molekulargewichte zu den NPN- $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Komplexen, jedoch mit höheren Polydispersitäten (Eintrag 23, 24 und 26).

6.5 Zusammenfassung

Durch eine Reaktivitätsstudie, in der die Komplexe mit unterschiedlichen Substraten umgesetzt wurden, sollten die Stabilität und Reaktivität der Komplexe eruiert, sowie reaktive Zwischenstufen oder aktive Katalysatorspezies isoliert werden.

Bei den CpPN-Komplexen war die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**3** und **11**) mit Di-*iso*-propylcarbodiimid erfolgreich. Die NMR-Spektren zeigten eine nicht symmetrische Struktur von CpPN-Amidinato-Alkyl-Komplexen des Typs $[\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Y}\{(\text{iPrN})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **57** und **58**. Diese wurden durch die selektive Insertion von einem Äquivalent Carbodiimid in eine der beiden Y–C_{Alkyl}-Bindungen erhalten. Eine zweite Insertion ist aus sterischen Gründen gehemmt. Verbindung **57** konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden, welche die Struktur bestätigte.

Die Protolyse von **3** und **11** mit Phenylacetylen in Toluol lieferte einen dinuklearen Komplex mit zwei μ^2 -verbrückenden und zwei terminalen Alkynylresten des Typs $[\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$ (**59** und **60**). Durch koordinierende Lösungsmittel wie THF spalten die Dimere in monomere Alkynylkomplexe mit zwei terminalen Alkynylen der allgemeinen Zusammensetzung $[\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{thf})_n]$.

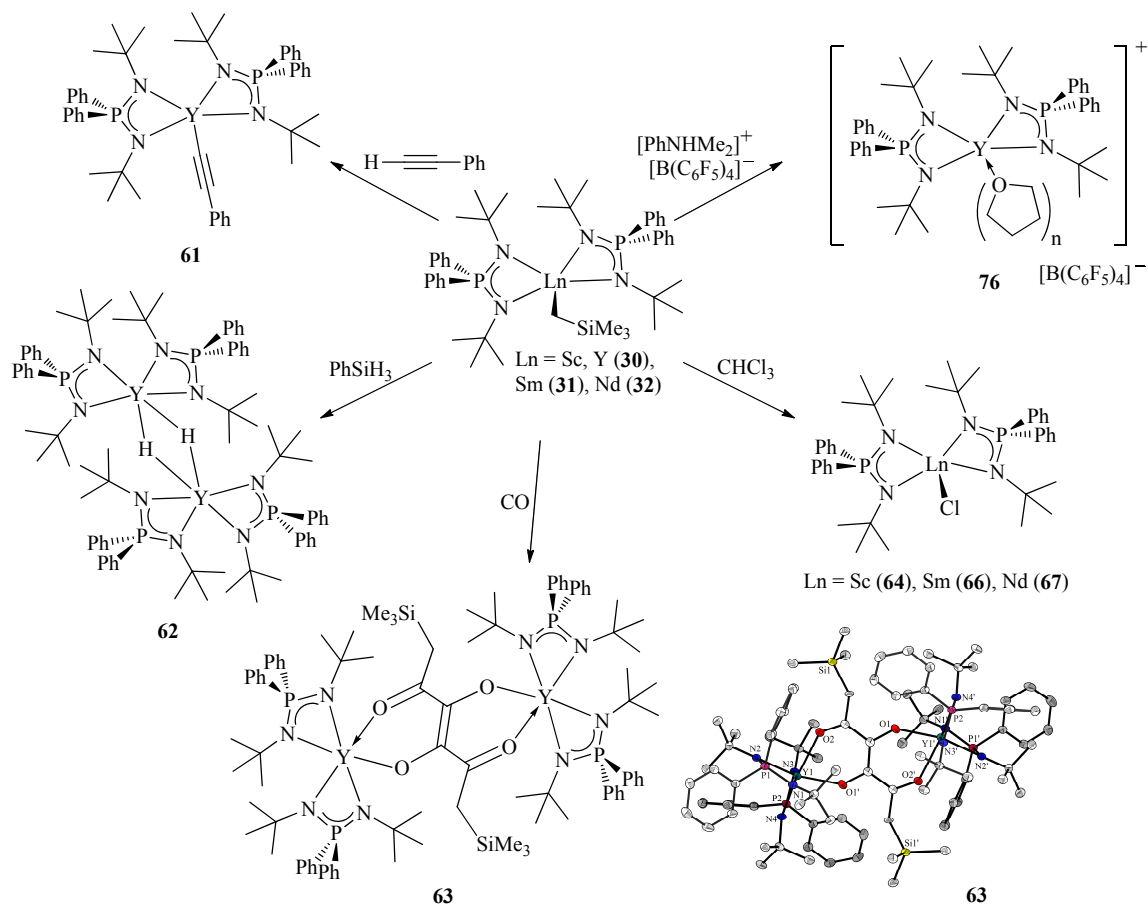


Die Umsetzung der CpPN-Komplexe $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**1**, **3**, **9–11** und **13**) mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ führte zu einer selektiven Reaktion zu den entsprechenden kationischen Alkylspezies mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{P}^\text{R} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**68–73**). Diese wurden durch Multikern NMR-Spektroskopie (^{11}B -, ^{19}F -, ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) untersucht, die eine Koordination von THF-Molekülen an die kationischen Metallzentren und das Vorhandensein eines solvensseparierten Ionenpaares in Lösung offenbart.

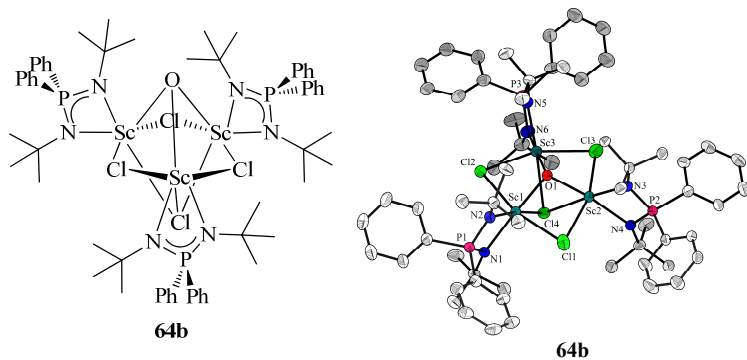
Die Reaktivität der NPN-Komplexe wurde ebenfalls untersucht. Durch die Reaktion von $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **30** mit Phenylacetylen konnte der NPN-Alkynylkomplex $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (**61**) dargestellt werden.

Durch die Umsetzung von **30** mit Phenylsilan konnte durch σ -Bindungsmetathese ein dimerer Hydridokomplex des Typs $[\{NPN\}_2Y(\mu-H)]_2$ **62** dargestellt werden. Der Hydridoligand weist im 1H -NMR-Spektrum ein Signal im typischen Bereich für SEM-Hydridoliganden bei $\delta_H = 4.58$ ppm auf.

Die Einleitung von Kohlenmonoxid in eine benzolische oder toluolische Lösung von **30** führte zur Darstellung eines pinkfarbenen Feststoffes. Dieser konnte durch die Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse als die ungewöhnliche dinukleare Verbindung **63** identifiziert werden. Diese enthält einen chromophoren Endiondiolat-Liganden, welcher eine durch zwei Metallzentren vermittelte Kupplung von vier CO-Molekülen darstellt.

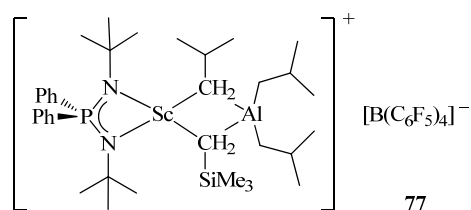
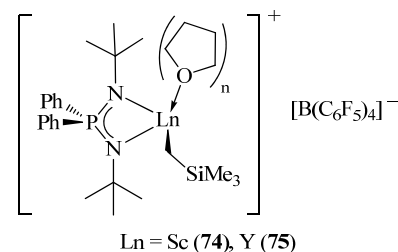


Die Umsetzung der NPN-Alkylkomplexe $[\{NPN\}_2Ln(CH_2SiMe_3)]$ mit Chloroform führte zu den entsprechenden Chlorokomplexen $[\{NPN\}_2LnCl]$ (**64**, **66** und **67**).



Im NMR-Röhrchen wurden durch die Reaktion mit Spuren von HCl und Wasser für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle eines trinuklearen Scandium Clusters **64b** mit dreifach überlappenden Oxoliganden erhalten.

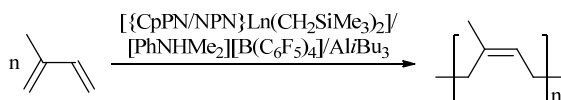
Die Reaktion der NPN-*bis*(Alkyl)- (Sc (**28**), Y (**29**)) und -*mono*(Alkyl)- (**30**) Komplexe mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führte im NMR-Maßstab selektiv zur Bildung der kationischen Spezies $[\{\text{NPN}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**74** und **75**) und $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{thf})_n]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**76**). Diese konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden und zeigten ebenfalls, wie bei den kationischen CpPN-Komplexen, die Koordination von THF und die Anwesenheit eines solvensgetrennten Ionenpaares.



Durch die Umsetzung der kationischen Spezies des Scandium-Komplexes **74** mit einem Überschuss $\text{Al}i\text{Bu}_3$ konnte NMR-spektroskopisch die Bildung einer dinuklearen Sc–Al-Spezies beobachtet werden. Insgesamt kann aus der NMR-Charakterisierung auf eine Struktur geschlossen werden, die einer bereits von CUI *et al.* charakterisierten Spezies sehr

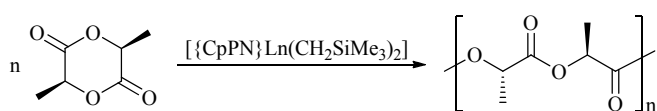
ähnlich ist. Es handelt sich um den bimetallichen Komplex $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-CH}_2\text{CHMe}_2)\text{Al}(i\text{Bu})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**77**), welcher einen μ^2 -verbrückenden $i\text{Bu}$ - und einen μ^2 -verbrückenden CH_2SiMe_3 -Rest besitzt. Sie stellt die für die Isoprenpolymerisation angenommene katalytisch aktive Spezies dar.

Über die Aktivierung der CpPN- und NPN-Alkylkomplexe mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Al}i\text{Bu}_3$ wurde die Polymerisation von Isopren getestet. Diese



wurde nach verschiedenen an die Literatur angelehnten Synthesevorschriften erprobt. Die variierten Parameter der Reaktionsführung betrafen das Lösungsmittel (THF, Toluol und Chlorbenzol), unterschiedliche schwach koordinierende Anionen ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{BPh}_4]^-$), sterisch unterschiedlich anspruchsvolle Aluminiumorganyle (AlMe_3 und $\text{Al}i\text{Bu}_3$) sowie eine unterschiedliche Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien. Die Anwesenheit von THF deaktivierte die Katalysatoren, da THF an das Metallzentrum koordiniert. Trotz der Variation dieser Parameter konnte lediglich eine mäßige Aktivität der CpPN-Katalysatoren in der Isoprenpolymerisation festgestellt werden. Die 1,4-*cis*-Selektivitäten lagen im Bereich von 34–76%. Die NPN-Komplexe zeigten gute Aktivitäten (100% Ausbeute). Der Yttrium-Komplex **29** zeigte dabei eine hohe 1,4-*cis*-Selektivität von 70%, während der kleinere Scandium-Komplex **28** eine mäßige Selektivität zeigte. Die katalytische Leistung ist stark von den Aluminiumalkylen, dem SEM und der Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden abhängig.

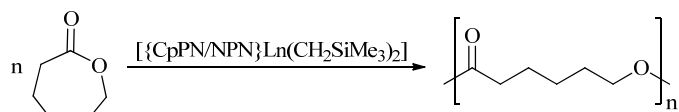
Des Weiteren wurden die NPN-Komplexe auf ihre Fähigkeit untersucht, als Präkatalysatoren für die kationische Styrolpolymerisation und für die MMA-Polymerisation zu dienen. Diese zeigten jedoch schlechte Aktivitäten und bei MMA zudem schlechte Stereoselektivitäten und wurden daher nicht weitergehend untersucht.



In der ROP der cyclischen Ester L,L-Dilactid und ϵ -Caprolacton konnten gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung des koordinierenden Lösungsmittels THF in der Dilactid-Polymerisation eine Deaktivierung der Katalysatoren bewirkt. Des Weiteren scheint die katalytische Aktivität der getesteten Verbindungen für die Polymerisation von L,L-Dilactid mit der Größe des Zentralatoms zu korrelieren. Die Katalysatorsysteme mit den größeren SEM (Y, Sm, Nd und Pr)

zeigen fast quantitative Polymerausbeuten bei Molekulargewichten von $5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4$ g/mol mit einer guten Polydispersität von etwa 1.6.



Im Falle der ROP von ϵ -Caprolacton konnten hohe katalytische Aktivitäten bei allen CpPN- und NPN-Komplexen mit nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Für die CpPN-Komplexe wurden hohe Molekulargewichte von $3.5 \cdot 10^4$ – $7.1 \cdot 10^5$ g/mol bei mäßigen Polydispersitäten von 1.9–2.5 erreicht. Bei den NPN-Komplexen wurden Molekulargewichte von $3.4 \cdot 10^4$ – $4.0 \cdot 10^4$ g/mol mit ähnlichen Polydispersitäten von 1.7–2.1 erreicht.

6.6 Literaturverzeichnis

- (1) Repräsentative Reviews: a) A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1327-1347; b) F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253-2268; c) F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183-352; d) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219-300.
- (2) J. Päiväsari, C. L. Dezelah, D. Back, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, M. Putkonen, L. Niintstö, C. H. Winter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4224-4233.
- (3) a) Y. Luo, S. Fan, J. Yang, J. Fang, P. Xu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3053-3059; b) M. V. Yakovenko, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, D. Cui, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3290-3298; c) J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Chem. Commun.* **1999**, 2149-2150.
- (4) a) Y. Luo, X. Wang, J. Chen, C. Luo, Y. Zhang, Y. Yao, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1289-1296; b) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 3131-3135; c) S. Bambirra, E. Otten, D. v. Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1950-1952; d) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3454-3462.
- (5) a) P. Benndorf, J. Jenter, L. Zielke, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2574-2576; b) M. N. Bochkarev, A. A. Maleev, T. V. Balashova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Y. A. Efimova, B. I. Petrov, V. A. Ilichev, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2533-2539.
- (6) a) A. A. Trifonov, D. M. Lyubov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, H. Schumann, S. Mühle, M. Hummert, M. N. Bochkarev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 747-756; b) Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, K. Yu, L. Weng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 318-323; c) Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1998**, *17*, 4387-4391.
- (7) a) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4037-4051; b) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Synlett* **2006**, *8*, 1213-1216; c) L. Ma, J. Zhang, R. Cai, Z. Chen, L. Weng, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4926-4932; d) J. Zhang, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2004**, *23*, 3303-3308; e) G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927.
- (8) Insertion in Ln-C_{alkyl}-Bindung: a) S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6484-6487; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6360-6363; b) J. D. Masuda, K. C. Jantunen, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 1299-1304; c) J. Sun, D. J. Berg, B. Twamley, *Organometallics* **2008**, *27*, 683-690; d) B. Liu, Y. Yang, D. Cui, T. Tang, X. Chen, X. Jing, *Dalton Trans.* **2007**, 4252-4254; e) J. Zhang, R. Ruan, Z. Shao, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2002**, *21*, 1420-1424.
- (9) Insertion in Ln-C_{alkinyl}-Bindung: a) I. J. Casely, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2011**, *30*, 4873-4881; b) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16788-16789; c) W.-X. Zhang, Z. Hou, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1720-1730; d) Z. Du, W. Li, X. Zhu, F. Xu, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8966-8972.
- (10) a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124-2130; b) W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, J. M. Olofson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 311-320; c) C. Qian, Y. Ge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 97-103; d) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 709-714; e) N. M. Ely, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2680-2687.

- (11) a) K. O. Saliu, J. Cheng, R. McDonald, M. J. Ferguson, J. Takats, *Organometallics* **2010**, *29*, 4950-4965; b) G. Lin, R. McDonald, J. Takats, *Organometallics* **2000**, *19*, 1814-1816; c) W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 2618-2633.
- (12) a) B. Liu, X. Liu, D. Cui, L. Liu, *Organometallics* **2009**, *28*, 1453-1460; b) D. Robert, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2810-2819; c) M. L. Cole, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, K. Konstas, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8092-8110; d) G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, S. C. Harris, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2006**, 802-812; e) T. M. Cameron, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Organometallics* **2004**, *23*, 2995-3002.
- (13) Repräsentative Beispiele: a) W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9846-9849; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9700-9703; b) C. M. Forsyth, G. B. Deacon, L. D. Field, C. Jones, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Masters, A. F. Richards, *Chem. Commun.* **2006**, 1003-1005; c) A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2004**, 2245-2250; d) M. Nishiura, Z. Hou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 101-106; e) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184-1185; f) J. Ren, J. Hu, Y. Lin, Y. Xing, Q. Shen, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2165-2169; g) R. Duchateau, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 1656-1661.
- (14) a) H. J. Heeres, J. Nijhoff, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1993**, *12*, 2609-2617; b) C. M. Forsyth, S. P. Nolan, C. L. Stern, T. J. Marks, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3618-3623; c) W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1990**, *9*, 2628-2631.
- (15) Repräsentative Reviews: a) M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 257-268; b) M. Konkol, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1577-1591; c) Z. Hou, M. Nishiura, T. Shima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2535-2545; d) Z. Hou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2253-2266; e) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193-2242.
- (16) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008-2014.
- (17) Repräsentative Beispiele: a) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163-165; b) S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690-4700; c) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243.
- (18) Repräsentative Reviews: a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270; c) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598; d) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315; e) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- (19) Repräsentative Reviews: a) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404-2433; b) Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114-3121; c) S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339-354; d) J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410; e) P. Mountford, B. D. Ward, *Chem. Commun.* **2003**, 1797-1803; f) W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 131-155; g) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22.
- (20) G. B. Deacon, D. J. Evans, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1699-1707.
- (21) C. J. Schaverien, *Organometallics* **1992**, *11*, 3476-3478.
- (22) X. Li, M. Nishiura, L. Hu, K. Mori, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13870-13882.

- (23) S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718-725.
- (24) L. D. Henderson, G. D. MacInnis, W. E. Piers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 162-165.
- (25) X. Li, M. Nishiura, K. Mori, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2007**, 4137-4139.
- (26) L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1494.
- (27) a) H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745-1767; b) G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2185; c) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953-1976.
- (28) Beispiele für die Polymerisation von Butadien mit SEM-Komplexen: a) R. Taube, H. Windisch, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 71-77; b) R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 393-409; c) R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 49-61; d) S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **1999**, *32*, 9078-9079; e) R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 327-336; f) S. Maiwald, H. Weißenborn, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 1-9; g) S. Kaita, Z. Hou, M. Nishiura, Y. Doi, J. Kurazumi, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 179-184; h) J. Gromada, L. le Pichon, A. Mortreux, F. Leising, J.-F. Carpentier, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 44-55; i) D. Wang, S. Li, X. Liu, W. Gao, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 6531-6538; j) Z. Jian, S. Tang, D. Cui, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14007-14015.
- (29) Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 9, 4 ed., John Wiley & Sons Inc., **2004**.
- (30) M. M. F. Al-Jarrah, R. L. Apikian, E. Ahmed, *Polym. Bull.* **1984**, *12*, 433-436.
- (31) M. Brahm, *Polymerchemie kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2009**.
- (32) a) B. Rodgers, W. H. Waddell, W. Klingensmith, *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, Rubber Compounding, Wiley, **2004**, 614-615; b) G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Pergamon Press: Oxford, **1989**; c) R. Taube, G. Sylvester, B. Cornelis, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis*, Vol. 1, VCH: Weinheim, **1996**.
- (33) a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swebston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091-8103; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314-2324; c) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swebston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103-8110.
- (34) Ausnahmen stellen z. B. die hoch reduzierend wirkenden LnI_2 dar: W. J. Evans, D. G. Giarikos, N. T. Allen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4256-4257.
- (35) a) A. Fischbach, C. Meermann, G. Eickerling, W. Scherer, R. Anwender, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6811-6816; b) W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570-579; c) W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5751-5758; d) A. Fischbach, F. Perdih, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwender, *Organometallics* **2002**, *21*, 4569-4571; e) G. Kwag, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4875-4879; f) R. P. Quirk, A. M. Kells, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 751-756; g) Z. Shen, J. Ouyang, F. Wang, Z. Hu, F. Yu, B. Qian, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 3345-3357.
- (36) S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7640-7644; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473-7477.

- (37) L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562-14563.
- (38) L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2682-2685; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642-2645.
- (39) a) R. A. Petros, J. R. Norton, *Organometallics* **2004**, *23*, 5105-5107; b) P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2005**, 3313-3315; c) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1634-1637.
- (40) K. Lv, D. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 2987-2993.
- (41) Z. Jian, D. Cui, Z. Hou, X. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3022-3024.
- (42) a) C. Döring, W. P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4255-4264; b) D. Li, S. Li, D. Cui, X. Zhang, *Organometallics* **2010**, *29*, 2186-2193; c) L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1941-1945; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1909-1913.
- (43) a) F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, F. Bouyer, D. Barbier-Baudry, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 873-877; b) F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3162-3169; c) M. Zimmermann, K. W. Törnroos, H. Sitzmann, R. Anwänder, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266-7277; d) M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwänder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 787-790; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 775-778; e) N. Ajellal, L. Furlan, C. M. Thomas, O. L. Casagrande, J.-F. Carpentier, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 338-343.
- (44) a) B. Wang, D. Cui, K. Lv, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1983-1988; b) S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814-4822; c) G. Du, Y. Wei, L. Ai, Y. Chen, Q. Xu, X. Liu, S. Zhang, Z. Hou, X. Li, *Organometallics* **2011**, *30*, 160-170.
- (45) N. S. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (46) O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (47) A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2115-2136.
- (48) a) N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 167-190; b) M. Malanga, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1869-1872.
- (49) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464-2465.
- (50) E. Kirillov, C. W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12240-12241.
- (51) Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910-13911.
- (52) Repräsentative Beispiele: a) J. Hitzbleck, K. Beckerle, J. Okuda, T. Halbach, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 23-29; b) A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, T. Roisnel, A. Razavi, B. Vuillemin, J.-F. Carpentier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7240-7243; c) A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, C. W. Lehmann, T. Roisnel, B. Vuillemin, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5548-5565; d) X. Xu, Y. Chen, J. Sun, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 846-850; e) X. Fang, X. Li, Z. Hou, J. Assoud, R. Zhao, *Organometallics* **2009**, *28*, 517-522; f) F. Bonnet, C. D. C. Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux, *Chem. Commun.* **2009**, 3380-3382; g) Z. Jian, S. Tang, D. Cui, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14007-14015; h) D. Liu, Y. Luo, W. Gao, D. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 1916-1923; i) Y. Luo, X. Feng, Y. Wang, S. Fan, J. Chen, Y. Lei, H. Liang, *Organometallics* **2011**, *30*, 3270-3274.

- (53) a) A.-S. Rodrigues, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2137-2154; b) X. Li, Z. Hou, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6767-6769.
- (54) a) S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1539-1541; b) Z. Hou, S. Kaita, Y. Wakatsuki, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 291-294.
- (55) a) Z. Jian, S. Tang, D. Cui, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7675-7681; b) H. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1064-1066.
- (56) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910.
- (57) Repräsentative Beispiele: a) M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276-3277; b) H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1955-1959; c) F. Estler, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2003**, *22*, 1212-1222; d) T. J. Woodman, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2938-2943; e) L. Zhou, Y. Yao, C. Li, Y. Zhang, Q. Shen, *Organometallics* **2006**, *25*, 2880-2885; f) N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1881-1890; g) D. Lin, J. Chen, C. Luo, Y. Zhang, Y. Yao, Y. Luo, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2976-2980; h) Z. Jian, W. Zhao, X. Liu, X. Chen, T. Tang, D. Cui, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6871-6876; i) S. M. Guillaume, P. Brignou, N. Susperregui, L. Maron, M. Kuzdrowska, P. W. Roesky, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1728-1736; j) X. Fang, Y. Deng, Q. Xie, F. Moingeon, *Organometallics* **2008**, *27*, 2892-2895.
- (58) G. Desurmont, M. Tanaka, Y. Li, H. Yasuda, T. Tokimitsu, S. Tone, A. Yanagase, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4095-4109.
- (59) A.-C. Albertsson, I. Varma, *Degradable Aliphatic Polyesters*, Springer Berlin/Heidelberg, **2002**, *157*, 1-40.
- (60) M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484-3504.
- (61) a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176; b) R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841-1846.
- (62) Allgemeine Reviews: a) S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1096-1104; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078-1085; b) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466-1486; c) M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87-133; d) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 1-40; e) Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117-132; f) E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 305-313.
- (63) a) M. Ryner, K. Stridsberg, A.-C. Albertsson, H. v. Schenck, M. Svensson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3877-3881; b) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7359-7370; c) H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 702-709.
- (64) S. Jacobsen, *Wechselwirkung* **2000**, 52-64.
- (65) S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195-212.
- (66) a) S. J. McLain, N. E. Drysdale, *Polym. Prepr.* **1992**, *33*, 174; b) S. J. McLain, N. E. Drysdale, WO 9105001, **1991**.
- (67) Beispiele für die Polymerisation von *rac*/L-Lactid mit SEM-Komplexen: a) J. Zhang, J. Qiu, Y. Yao, Y. Zhang, Y. Wang, Q. Shen, *Organometallics* **2012**, *31*, 3138-3148; b) R. H. Platel, A. J. P. White, C. K.

Williams, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7718-7728; c) W. Zhao, D. Cui, X. Liu, X. Chen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6678-6684; d) Y. Luo, W. Li, D. Lin, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Organometallics* **2010**, *29*, 3507-3514; e) R. H. Platel, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6840-6849; f) H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 4770-4780; g) K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Polym. Sci. A* **2001**, *39*, 284-293; h) M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, B. J. O'Keefe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215-2224.

(68) Beispiele für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit SEM-Komplexen: a) M. Oshimura, A. Takasu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2283-2290; b) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, A. Lara-Sánchez, E. Martínez-Caballero, J. Tejeda, L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, I. López-Solera, *Organometallics* **2008**, *27*, 976-983; c) W. Gao, D. Cui, X. Liu, Y. Zhang, Y. Mu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5889-5893; d) X. Xu, X. Xu, Y. Chen, J. Sun, *Organometallics* **2008**, *27*, 758-763; e) T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 2972-2979; f) P. Ravi, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2641-2647; g) S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1669-1674.

(69) Beispiele für die Polymerisation von *rac*/L-Lactid und ϵ -Caprolacton mit SEM-Komplexen: a) M. Xue, R. Jiao, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4110-4118; b) L. F. Sánchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 3792-3799.

(70) T. Linder, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.

(71) a) J. Liu, J. Ling, X. Li, Z. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *300*, 59-64; b) L. Zhang, Y. Niu, Y. Wang, P. Wang, L. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *287*, 1-4; c) A. Khanna, Y. Sudha, S. Pillai, S. Rath, *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 367-374; d) J. Ling, Z. Shen, Q. Huang, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7613-7616.

(72) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.

(73) S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.

(74) Z. Jian, N. K. Hangaly, W. Rong, Z. Mou, D. Liu, S. Li, A. A. Trifonov, J. Sundermeyer, D. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 4579-4587.

(75) Y. Yao, Y. Luo, J. Chen, Z. Zhang, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 229-237.

(76) a) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2009**, *28*, 719-726; b) B. Liu, D. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 550-556; c) C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. v. Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2004**, *23*, 936-939.

(77) Repräsentative Beispiele von CO Insertionsreaktionen in SEM-Komplexe: a) W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Comm.* **1981**, 706-708; b) W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3728-3730; c) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1993**, *12*, 2584-2590; d) W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12635-12636; e) G. M. Ferrence, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2372-2376; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2233-2237; f) W. J. Evans, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, T. M. Champagne, B. L. Davis, G. W. Nyce, C. H. Fujimoto, R. D. Clark, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 3916-3931; g) T. Shima, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8124-8125; h) Y. Takenaka, T. Shima, J. Baldamus, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8028-8031; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7888-7891; i) J. Cheng, M. J. Ferguson, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2-3.

- (78) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5393-5396.
- (79) W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4308-4309.
- (80) K. A. Rufanov, M. V. Lomonosov State University of Moscow, *persönliche Mitteilungen*.
- (81) Repräsentative Beispiele: a) Y. K. Gun'ko, S. D. Elliott, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1852-1856; b) W. J. Evans, M. S. Sollberger, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1841-1850; c) J.-S. M. Lehn, D. M. Hoffman, *Private Mitteilung an das CCDC*, **2005**; d) W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2308-2314; e) D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1049-1059.
- (82) Repräsentative Beispiele: a) M. Nishiura, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5033-5044; b) A. G. Avent, F. G. N. Cloke, B. R. Elvidge, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1083-1096; c) D. M. Lyubov, C. Döring, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, R. Kempe, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2008**, *27*, 2905-2907.
- (83) G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, S. C. Harris, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2006**, 802-812.
- (84) Repräsentative Beispiele: a) J. Hong, L. Zhang, X. Yu, M. Li, Z. Zhang, P. Zheng, M. Nishiura, Z. Hou, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2130-2137; b) M. Zimmermann, D. Rauschmaier, K. Eichele, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5346-5348; c) W.-X. Zhang, Z. Wang, M. Nishiura, Z. Xi, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5712-5715.
- (85) a) M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647-657; b) M. Karl, B. Neumüller, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1203-1204; c) H. C. Aspinall, J. Bacsá, A. C. Jones, J. S. Wrench, K. Black, P. R. Chalker, P. J. King, P. Marshall, M. Werner, H. O. Davies, R. Odedra, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11644-11652; d) S. A. Schuetz, C. M. Silvernail, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, J. L. Clark, V. W. Day, J. A. Belot, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6203-6214.
- (86) J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 921-923.
- (87) C. Meermann, K. W. Törnroos, W. Nerdal, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6628-6633; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6508-6513.
- (88) J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2487-2490.
- (89) G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2682-2685.
- (90) H. Reuter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (91) N. Frank, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (92) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- (93) a) S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2003**, *22*, 775-781; b) J. Zou, D. J. Berg, D. Stuart, R. McDonald, B. Twamley, *Organometallics* **2011**, *30*, 4958-4967.
- (94) F. Ciampelli, M. P. Lachi, M. Cambini, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symposia* **1964**, *7*, 219-224.
- (95) V. P. Šimák, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *16*, 309-324.

- (96) MestReC, *NMR Data Processing Made Easy 4.8.1.1*, Mestrelab Research: Santiago de Compostela, **1996-2005**.
- (97) B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2005**.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Inhaltsverzeichnis

7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	201
7.1	Inhaltsverzeichnis.....	201
7.2	Allgemeine Arbeitstechnik.....	207
7.3	Ausgangsverbindungen.....	207
7.4	Analytische und spektroskopische Methoden	208
7.4.1	Kernresonanzspektroskopie	208
7.4.2	Infrarotspektroskopie	209
7.4.3	Elementaranalysen.....	209
7.4.4	Gelpermeationschromatographie.....	210
7.5	Darstellung der SEM-Vorläuferkomplexe.....	210
7.5.1	Darstellung der SEM-Halogenide.....	210
	Darstellung von $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$	210
	Darstellung von $[\text{CeCl}_3(\text{dme})]$	210
	Darstellung von $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$	211
	Darstellung von $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$	211
	Darstellung von $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$	211
	Darstellung von $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$	212
	Versuche der Darstellung von $[\text{YBr}_3(\text{dme})_n]$, $[\text{YBr}_3(\text{thf})_n]$ oder $[\text{YBr}_3(\text{thp})_n]$	212
	Darstellung von $[\text{LaI}_3(\text{thf})_4]$	212
	Versuch der Darstellung von $[\text{YI}_3(\text{thp})_n]$	213
7.5.2	Darstellung von $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$	213
	Darstellung von $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	213
	Darstellung von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	213
7.5.3	Darstellung von $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	214
	Darstellung von $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	214
	Darstellung von $\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	214
7.6	Darstellung der Liganden	215
	Darstellung von $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNHAd}$	215
	Darstellung von $\text{Ph}_2 \text{PNH/Bu}$	215

	Darstellung von $\text{tBuNPh}_2\text{PNH/tBu}$	216
7.7	Darstellung der CpPN-Alkylkomplexe	216
7.7.1	Darstellung der $\text{Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}$ -Alkylkomplexe.....	217
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (1).....	217
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (2).....	217
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (3).....	218
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (4)	218
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (5)	219
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (6)	219
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (7).....	220
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (8).....	220
7.7.2	Darstellung der $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}$ -Alkylkomplexe.....	221
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (9).....	221
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (10).....	221
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (11)	222
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (12)	222
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (13).....	223
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (14).....	223
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (15)	224
7.7.3	Darstellung der $\text{Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}$ -Alkylkomplexe	224
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (16)	224
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (17)	225
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (18)	226
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (19).....	226
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (20)	227
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (21)	227
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (22)	228
	Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd}\} \text{La}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	228
	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNAd})\text{La}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	229
7.7.4	Darstellung der $\text{Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}$ -Alkylkomplexe.....	229
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (23).....	229
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (24).....	230
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (25).....	230
7.7.5	Darstellung der $\text{Cp}^{\text{H}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}$ -Alkylkomplexe.....	231
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{H}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}\} \text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (26)	231
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{H}} \text{Ph}_2 \text{PNDip}\} \text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (27)	231
7.7.6	Versuche zur Darstellung von CpPN-Methylkomplexen	232
	Versuche zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Y}(\text{CH}_3)_2]$	232
	Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Sc}(\text{CH}_3)_2]$	233

7.8	Darstellung der NPN-Alkylkomplexe.....	234
	Darstellung von $[\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28).....	234
	Darstellung von $[\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29).....	235
	Darstellung von $[\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (30).....	235
	Darstellung von $[\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (31).....	236
	Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (32).....	236
	Darstellung von $[\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Sc}(\text{CH}_3)(\text{thf})]$ (33).....	237
7.9	Darstellung der CpPN-Phenyl- und Benzylkomplexe.....	237
7.9.1	Darstellung der Cp [#] Me ₂ PNAd-Phenylkomplexe.....	237
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{Ph})_2]$ (34).....	238
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{Ph})_2]$ (35).....	238
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{Ph})_2]$ (36).....	239
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Yb}(\text{Ph})_2]$ (37).....	239
	Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{Ph})_2]$	240
7.9.2	Darstellung der CpPN-Benzylkomplexe.....	240
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (38).....	240
	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (39).....	241
	Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\text{TM} \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	241
	Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	242
7.10	Darstellung der CpPN- und NPN-Amidokomplexe.....	242
7.10.1	Darstellung der CpPN-Amidokomplexe.....	242
	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (40).....	242
	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (41).....	243
	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (42).....	243
	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (43).....	243
	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	244
	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (44).....	244
	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\text{TM} \text{Ph}_2\text{PNAd})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	245
	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\text{H} \text{Ph}_2\text{PNDip})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	245
	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\text{H} \text{Ph}_2\text{PNDip})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	245
	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_2]$ (45).....	245
7.10.2	Darstellung der NPN-Amidokomplexe.....	246
	Darstellung von $[(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (46).....	246
	Darstellung von $[(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu})\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (47).....	246
	Darstellung von $[(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu})\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (48).....	247
	Darstellung von $[(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (49).....	247
	Darstellung von $[(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (50).....	248
	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_2]$	248
7.10.3	Darstellung der CpPN-Amidokomplexe aus den Alkylen.....	248

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{HN}i\text{Bu})_2$] (51).....	249
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{HN}i\text{Bu})_2$] (52).....	249
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{NEt}_2)_2$] (53)	250
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (54)	250
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (55)	251
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{NHCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$] (56)	252
Versuch der Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{NH}i\text{Bu})_2$].....	252
Versuch der Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_3)(\text{NHDip})$]	252
7.11 Darstellung der Yttrium-Amidinato-Alkylkomplexe	253
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}\{(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (57)	253
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}\{(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (58)	254
7.12 Darstellung der Yttrium-Alkynylkomplexe.....	255
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})$] (59)	255
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})$] (60)	256
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})$] (61)	257
7.13 Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2$] (62).....	257
7.14 Darstellung von $[(\text{NPN})_2\text{Y}\{\text{CO}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}\}]_2$ (63).....	258
7.15 Darstellung der NPN-Chlorokomplexe	258
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{ScCl}$] (64).....	259
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{YCl}$] (65).....	259
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{SmCl}$] (66)	260
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{NdCl}$] (67)	260
7.16 Darstellung der kationischen Komplexe	260
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (68)	261
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (69).....	261
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (70)	262
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (71).....	262
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (72)	263
Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (73).....	264
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (74)	264
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (75)	265
Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}i\text{BuNPh}_2\text{PN}i\text{Bu}\}_2\text{Y}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (76)	265
Darstellung von [$\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-CH}_2\text{CHMe}_2)\text{Al}(i\text{Bu})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (77).....	266
7.17 Katalytische Anwendungen.....	266
7.17.1 Olefinhydroaminierung	266
7.17.2 Isopren-Polymerisation.....	268
7.17.3 Styrol-Polymerisation.....	271
7.17.4 Methylmethacrylat-Polymerisation	271
7.17.5 L,L-Dilactid-Polymerisation	272

7.17.6	ϵ -Caprolacton-Polymerisation	274
7.18	Literaturverzeichnis.....	276

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.2 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen mit wasser- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in heiß zusammen-gesetzten und im Feinvakuum abgekühlten SCHLENK-Apparaturen durchgeführt, die nach dem Abkühlen mit Argon befüllt wurden. Das dafür verwendete Argon (Reinheitsgrad 5.0, Fa. AIR LIQUIDE) wurde mit Hilfe einer P₄O₁₀- und einer SOLVONA-Säule (Al₂O₃/Na, DR. BILGER UMWELTCONSULTING) von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Die Vakuum-Schutzgasleitung der Firma NORMAG ist mit einer Drehschieberölpumpe der Firma PFEIFFER (Modell Duo 10 M) und einem Druckmessgerät (VAP-5, Fa. VACUUMBRAND) ausgestattet.

Das Abwiegen und die Probenvorbereitung für die analytische Charakterisierung sowie die Lagerung der hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffe erfolgte in einer *Glovebox* (Typ MB 150 B-G, Fa. M BRAUN oder Lab Master 130, Fa. M BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre.

Die Absolutierung der eingesetzten Lösungsmittel und Reagenzien erfolgte nach den allgemein üblichen Methoden unter Inertgasatmosphäre.¹ Die Lösungsmittel wurden nach erfolgter Trocknung in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert.

7.3 Ausgangsverbindungen

Lösungsmittel und alle bei den Synthesen verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht gesondert erwähnt, von den Firmen FLUKA, ALDRICH, ACROS, SIGMA oder MERCK bezogen. *n*BuLi (in Hexan), *t*BuLi (in Pentan), MeLi (in Et₂O), PhLi (in *n*Bu₂O) und LiCH₂TMS wurden von der Firma ROCKWOOD LITHIUM zur Verfügung gestellt. Seltenerdmetallsalze wurden entweder von der Firma CHEMPUR bezogen oder von den Firmen ROCKWOOD LITHIUM und NEO PERFORMANCE MATERIALS zur Verfügung gestellt.

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: AdN₃,^{2,3} DipN₃,⁴ *t*BuN₃,⁵ Li(Cp[#]H),⁶ Na(C₅H₅),⁷ Me₂PCl,⁸ LiCH₂SiMe₃,⁹ KOC(CH₃)₂CH₂CH₃,¹⁰ PhCH₂K,¹¹ Cp[#]Me₂PNHAD,⁵ CpTMPh₂PNHAD,² HCpTMPh₂PNDip,² Cp^HPh₂PNHDip,⁵ LnCl_{3(aq)},¹² [LnCl₃(thf)_n],¹³ [LnCl₃(dme)_n],¹⁴ [YI₃(thf)_{3.5}].¹⁵

Folgende Edukte wurden von Arbeitskollegen zur Verfügung gestellt: [SmCl₃(thf)₂], [NdCl₃(thf)₂], [YbCl₃(thf)₃], [LnCl₃(dme)₂] (Ln = Lu, Y, Sm, Nd, Pr).¹⁶ Ln{N(SiMe₃)₂}₃ (Ln = Y, Sm, Nd),¹⁷ BCF,¹⁸ [Nd{N(SiMe₂H)₂}₃(thf)₂],¹⁹ 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin.²⁰

Folgende Edukte wurden unter meiner Anleitung im Praktikum synthetisiert: AdN_3 ,^{2,3} DipN_3 ,⁴ PSCl_3 , $(\text{Me}_2\text{PS})_2$,^{21,4} $\text{Me}_2\text{PCl(S)}$,^{21,4} $\text{Na(C}_5\text{H}_5)$,⁷ $\text{Cp}^{\text{H}}\text{Ph}_2\text{PNHDip}$,⁵ $[\text{CeCl}_3(\text{dme})_2]$,^{12b} $\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$, $\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$,²² $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr}$).¹⁷

Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen von Lithiumorganylen und GRIGNARD-Reagenzien wurden durch Titration mit *sec*-Butanol gegen 1,10-Phenanthrolin als Indikator bestimmt.²³

7.4 Analytische und spektroskopische Methoden

Details zur Röntgenkristallographie sind in Kapitel 9 angegeben.

7.4.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Spektrometern aufgenommen:

BRUKER ARX 200: ^1H (200.1 MHz), ^{13}C (50.3 MHz), ^{31}P (81.0 MHz).

BRUKER DPX 250: ^1H (250.1 MHz), ^{13}C (62.9 MHz).

BRUKER AVANCE 300: ^1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{19}F (282.4 MHz), ^{31}P (121.5 MHz).

BRUKER DRX 400: ^1H (400.0 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{11}B (128.4 MHz), ^{19}F (376.3 MHz), ^{31}P (161.9 MHz).

BRUKER DRX 500: ^1H (500.2 MHz), ^{13}C (125.8 MHz), ^{31}P (202.5 MHz).

BRUKER AVANCE 500: ^1H (500.2 MHz), ^{13}C (125.8 MHz), ^{31}P (202.5 MHz).

Alle aufgeführten, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren sind ^1H -Breitband-entkoppelt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS; ^1H , ^{13}C), 15%iger Lösung von $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ in CDCl_3 (^{11}B), Trichlorfluormethan (^{19}F) bzw. 85%iger Phosphorsäure (^{31}P) angegeben. Die Kopplungen zwischen Kernen A und B über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{AB}} = x \text{ Hz}$ beschrieben. Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders beschrieben, standardmäßig bei 300 K aufgenommen. Die Kalibrierung der ^{11}B -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Skala erfolgte extern. Zur Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Skalen werden die Restprotonen- bzw. Lösungsmittelsignale der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel verwendet (Tabelle 1).²⁴

Tabelle 1: Verwendete deuterierte Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen (relativ zu TMS).

Lösungsmittel	^1H -NMR-Restprotonensignal (Multiplizität)	^{13}C -NMR-Signal (Multiplizität)
C_6D_6	7.16 (s)	128.06 (t)
CDCl_3	7.26 (s)	77.16 (t)
CD_2Cl_2	5.32 (t)	53.84 (quint)
$\text{THF}-d_8$	3.58 (br s)	67.40 (quint)
$\text{Toluol}-d_8$	2.08 (s)	20.43 (sept)
$\text{DMSO}-d_6$	2.50 (quint)	39.52 (sept)

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte über 2D-NMR-Experimente (COSY, HMQC, HMBC). Die Multiplizität der Signale wird durch die folgenden Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, dm = Dublett von Multiplett und qd = Quartett von Dublett. Die Bezeichnung folgt ansonsten der in Abb. 1 angegebenen Nummerierung.

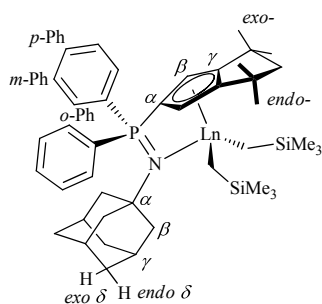


Abb. 1: Nummerierungsschema anhand eines CpPN-Komplexes.

7.4.2 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme aller aufgeführten Infrarot-(IR-)Spektren erfolgte an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Modells „Alpha-P“ der Firma BRUKER. Die Proben wurden in einer *Glovebox* in Substanz vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms OPUS 6.5.²⁵ Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) angegeben. Zur Charakterisierung der Intensität der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark.

7.4.3 Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen (C, H, N) wurden als Verbrennungsanalysen in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie an einem CHN-Rapid-Verbrennungsanalysator (Fa. HERAEUS) oder einem CHN/S vario MICROcube (Fa. ELEMENTAR) durchgeführt. Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Proben wurden innerhalb der *Glovebox* in Zinntiegel eingewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. Bei den erhaltenen Analysen der Metallverbindungen wurden in vielen Fällen zu niedrige Kohlenstoffwerte und zum Teil auch zu niedrige Stickstoffwerte beobachtet, was vermutlich auf die Bildung von Metallcarbiden und/oder -nitriden während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen ist.

Der Chlorid- und Bromidgehalt wurde argentometrisch in der analytischen Abteilung des Fachbereichs bestimmt, wobei der Umschlagspunkt potentiometrisch ermittelt wurde. Die Einwaage von ca. 20 mg der Proben erfolgte in der *Glovebox*. Das Ansetzen der wässrigen Maßlösungen durch Auffüllen auf 100 mL in einem Meßkolben erfolgte selbstverständlich außerhalb. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Die Bestimmung des SEM-Gehaltes wurde durch komplexometrische Titration mit Xylenolorange als Indikator und EDTA-Maßlösung durchgeführt. Dabei wurde eine definierte Menge an SEM-Verbindung innerhalb der *Glovebox* eingewogen. Bei wasserlöslichen Verbindungen wurden diese außerhalb der *Glovebox* in Wasser gelöst ($c \approx 0.007 \text{ mol/L}$). Andere Verbindungen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs mit konzentrierter Perchlorsäure zersetzt, bis zur Trockene eingedampft und dann in Wasser aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von 6 eingestellt, mit Xylenolorange-Indikator-Verreibung (1 g Xylenolorange wird mit 99 g Kaliumnitrat (p.a.) verrieben) versetzt und mit einer frisch angesetzten 0.1 M EDTA-Lösung von violett nach gelb titriert. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

7.4.4 Gelpermeationschromatographie Molekulargewichte und Polydispersitäten wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) relativ zu Polystyrol-Standards in THF bei 20 °C in der polymeranalytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von Frau Prof. Dr. AGARWAL bestimmt. Die GPC-Messungen des Polyisoprens erfolgten in reinem THF, während für die Messung der Polyester dem THF 5 Vol% Trifluoressigsäure zugesetzt wurden. Durch den Zusatz der Säure konnte eine evt. Kristallisation unterdrückt werden. Messungen der gleichen Polymerproben auf denselben Säulen jedoch ohne Säurezusatz lieferten aufgrund von Überdruckbildung auf der Säule keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die Polymere wurden in Eluenten mit einer Konzentration von $c \approx 1$ g/L gelöst und manuell injiziert. Der Eluentfluss betrug 1 mL/min, verwendet wurde eine Vorsäule PSS SDV 50·8 mm (5 μ m) und eine Trennsäule PSS SDV linear 300·8 mm (5 μ m). Zur Detektion wurde ein RI-Detektor der Fa. KNAUER verwendet. Die Auswertung des Brechungsindexsignals erfolgte nach konventioneller Kalibration mit engverteilten Polystyrolstandards mit der Software WinGPC Unity (6807) der Fa. PSS. Um die Polymerprobe statistisch zu beschreiben werden verschiedene Größen angegeben. Die Polydispersität ist definiert als $PD = \frac{M_w}{M_n}$, wobei die zahlenmittlere Molmasse M_n durch

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \text{ und die gewichtsmittlere Molmasse } M_w \text{ durch } M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \text{ mit } N_i = \text{Molzahl der}$$

Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i definiert ist.

7.5 Darstellung der SEM-Vorläuferkomplexe

7.5.1 Darstellung der SEM-Halogenide

Darstellung von $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]^{12,16}$

Zu 10.00 g Y_2O_3 (44.0 mmol) wurden ca. 30 mL 35%iger Salzsäure gegeben und bis zum Start der exothermen Reaktion leicht erwärmt. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren (Glasstab) bei ca. 130 °C bis zur Trockene eingengt. Farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 13.11 g (98%) $[\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$.

Zu einer Lösung von 13.12 g $[\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (43.21 mmol, 1.00 eq) in 130 mL DME wurden langsam 28.26 mL SOCl_2 (388.9 mmol, 9.00 eq) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Beginn der Reaktion leicht erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 4 h) wurde eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit 2·20 mL Et_2O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 15.72 g (97%).

CHN-Analyse und argometrische Chlorid-Bestimmung ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{Y}$, MW: 375.51 g/mol): gefunden (berechnet): C: 24.34% (25.59%), H: 5.57% (5.37%), Cl: 28.38% (28.32%).

Darstellung von $[\text{CeCl}_3(\text{dme})]^{12b}$

9.78 g $[\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7]$ (24.9 mmol, 1.00 eq) wurden fein gemörsert und anschließend in 100 mL DME gelöst. Innerhalb von 2 h wurden 25 mL (343 mmol, 13.7 eq) Thionylchlorid aus einem Tropftrichter

hinzugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die weiße Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit 2·20 mL Et₂O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 8.62 g (99%).

CHN-Analyse und argenometrische Chlorid-Bestimmung (C₄H₁₀CeCl₃O₂, MW: 336.60 g/mol):
gefunden (berechnet): C: 13.61% (14.27%), H: 3.06% (2.99%), Cl: 31.51% (31.60%).

Darstellung von [LaBr₃(dme)₂]²

In 50 mL DME wurden 1.63 g La₂O₃ (5.00 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 4.91 mL Si₂Me₆ (3.51 g, 24.00 mmol, 4.80 eq) hinzugegeben und 1.15 mL Brom (22.50 mmol, 4.50 eq) langsam hinzuge tropft. Bei der Zugabe entfärbte sich das Brom sofort. Es wurde 2 h bei 60 °C gerührt, wobei sich eine größere Menge an weißem Feststoff bildete. Anschließend wurde filtriert und der weiße Feststoff mit 2·5 mL DME gewaschen. Der weiße Feststoff wurde in 60 mL DME 2 d heiß extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.98 g (53%).

¹H-NMR (300.1 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.23 (s, 24H, CH₃-O), 3.41 (s, 16H, CH₂-O) ppm.

CHN-Analyse, argenometrische Bromid-Bestimmung und Lanthantitration mit Xylenolorange als Indikator und EDTA als Titrant (C₈H₂₀Br₃LaO₄, MW: 558.86 g/mol):
gefunden (berechnet): C: 16.83% (17.19%), H: 3.52% (3.61%), Br: 41.70% (42.89%), La: 24.37% (24.86%)

Darstellung von [LaBr₃(thf)₄]

In 50 mL THF wurden 1.63 g La₂O₃ (5.00 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 4.91 mL Si₂Me₆ (3.51 g, 24.00 mmol, 4.80 eq) und 4 µL Wasser (0.22 µmol) hinzugegeben und 1.15 mL Brom (3.60 g, 22.50 mmol, 4.50 eq) langsam hinzuge tropft. Bei der Zugabe entfärbte sich das Brom sofort. Es wurde 3 h bei 40 °C gerührt, wobei sich eine größere Menge an weißem Feststoff bildete. Anschließend wurde filtriert und der weiße Feststoff mit wenig THF gewaschen. Der weiße Feststoff wurde in 20 mL CH₂Cl₂ und 10 mL THF gelöst und über Celite® filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.2 g (63%).

CHN-Analyse und argenometrische Bromid-Bestimmung (C₁₆H₃₂Br₃LaO₄, MW: 667.04 g/mol):
gefunden (berechnet): C: 25.81% (28.81%), H: 4.44% (4.84%), Br: 35.38% (35.94%).

Darstellung von [CeBr₃(dme)]

In 10 mL DME wurden 344 mg Ce₂O₄ (1.00 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 1.23 mL Si₂Me₆ (0.88 g, 5.89 mmol, 5.89 eq) hinzugegeben und 0.23 mL Brom (0.72 g, 4.49 mmol, 4.49 eq) langsam hinzuge tropft. Bei der Zugabe entfärbte sich das Brom sofort. Es wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, der gelbe Feststoff mit wenig DME gewaschen und in 10 mL DME heiß extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 433 mg (46%).

CHN-Analyse ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{CeO}_2$, MW: 469.95 g/mol):

gefunden (berechnet): C: 7.54% (10.22%), H: 1.74% (2.14%).

Darstellung von $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$

In 10 mL DME wurden 340 mg Pr_6O_{11} (0.33 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 1.27 mL Si_2Me_6 (0.91 g, 6.21 mmol, 18.63 eq) hinzugegeben und 0.20 mL Brom (0.62 g, 3.90 mmol, 11.82 eq) langsam hinzuge tropft. Bei der Zugabe entfärbte sich das Brom sofort. Es wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, der graue Feststoff mit wenig DME gewaschen und in 10 mL DME heiß extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein grauer kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 605 mg (54%).

CHN-Analyse ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{O}_4\text{Pr}$, MW: 560.86 g/mol):

gefunden (berechnet): C: 14.48% (17.13%), H: 3.07% (3.59%).

Versuche der Darstellung von $[\text{YBr}_3(\text{dme})_n]$, $[\text{YBr}_3(\text{thf})_n]$ oder $[\text{YBr}_3(\text{thp})_n]$

In 50 mL DME wurden 1.13 g Y_2O_3 (5.00 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 4.91 mL Si_2Me_6 (3.51 g, 24.00 mmol, 4.80 eq) und 2 μL Wasser (0.11 μmol) hinzugegeben und 1.15 mL Brom (3.60 g, 22.50 mmol, 4.50 eq) langsam hinzuge tropft. Bei der Zugabe entfärbte sich das Brom sofort. Es wurde 1.5 h bei 50 °C gerührt, anschließend wurde filtriert und der weiße Feststoff mit wenig DME gewaschen. Es wurde lediglich das Edukt isoliert. Darauf deuten die sehr geringe Ausbeute (ca. 1 g) und die in der Elementaranalyse gefundenen vernachlässigbar kleinen C- und H-Werte.

Das gleiche Ergebnis wurde ebenfalls bei den analogen Reaktionen beobachtet:

1. 1.00 mmol Y_2O_3 , 10 mL DME, 16 h bei 60 °C;
2. 5.00 mmol Y_2O_3 , 50 mL THF, 1.5 h bei 50 °C;
3. 1.00 mmol Y_2O_3 , 10 mL THF, 16 h bei 40 °C;
4. 1.00 mmol Y_2O_3 , 10 mL Toluol und 1.0 mL THP, 16 h bei 60 °C.

Kommentar: Möglicherweise muss Y_2O_3 zunächst mit $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ aufgeschlossen werden und danach mit $\text{Si}_2\text{Me}_6/\text{Br}_2$ behandelt werden.

Darstellung von $[\text{LaI}_3(\text{thf})_4]$

In 20 mL Toluol und 1.0 mL THP (885 mg, 10.3 mmol, 10.3 eq) wurden 326 mg La_2O_3 (1.00 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 0.98 mL Si_2Me_6 (4.80 mmol, 4.80 eq) und 1.14 g Iod (4.50 mmol, 4.50 eq) langsam hinzugegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur und 14 h bei 50 °C gerührt, worauf sich die Reaktionslösung komplett entfärbte. Anschließend wurde filtriert und der weiße Feststoff mit wenig Toluol gewaschen (487 mg).

CHN-Analyse und argenometrische Iodid-Bestimmung des Rohproduktes:

gefunden: C: 11.29%, H: 2.30%, I: 36.57%. Die niedrigen Werte und die Tatsache, dass die Substanz für

die Iod-Bestimmung nicht vollständig in Wasser gelöst werden konnte, weisen auf im Feststoff noch vorhandenes nicht reagiertes La_2O_3 hin.

Der Feststoff wurde in 20 mL THF heiß extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein weißer kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 132 mg (8%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{I}_3\text{LaO}_4$, MW: 808.04 g/mol):

gefunden (berechnet): C: 21.52% (23.78%), H: 3.69% (3.99%).

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 1.72-1.76 (m, 16H, thf- CH_2), 3.56-3.60 (s, 16H, thf- CH_2O) ppm.

Die Reaktion wurde mit einem ähnlichen Ergebnis wiederholt, wobei 2 Wochen bei RT gerührt wurde. Eine Reaktion in reinem Toluol fand auch noch 2 Wochen bei RT nicht statt.

Versuch der Darstellung von $[\text{YI}_3(\text{thp})_n]$

In 5 mL Toluol und 1.0 mL THP wurden 226 mg Y_2O_3 (1.00 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Bei 0 °C wurden 0.98 mL Si_2Me_6 (4.80 mmol, 4.80 eq) und 1.14 g Iod (4.50 mmol, 4.50 eq), gelöst in 35 mL Toluol, langsam zugegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur und 14 h bei 50 °C gerührt, worauf sich die Reaktionslösung komplett entfärbte. Anschließend wurde filtriert und der weiße Feststoff mit wenig DME gewaschen. Eine Reaktion fand nicht statt und es wurde nur das Edukt isoliert. Darauf deuten die sehr geringe Ausbeute und in der CHN-Analyse gefundene vernachlässigbar kleine C- und H-Anteile hin.

7.5.2 Darstellung von $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$

Darstellung von $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]^{26}$

1.51 g $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (4.11 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL Pentan suspendiert. Eine Lösung von 1.16 g $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (12.34 mmol, 3.00 eq) in 30 mL Pentan wurde bei 0 °C hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 5 h bei 0 °C gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde die Lösung auf 1/3 des Volumens eingeeengt über Celite® filtriert, mit 2·5 mL Pentan gewaschen und dann die Lösung im Feinvakuum bis auf wenige mL eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde bei -80 °C über Nacht auskristallisiert. Der Überstand wurde bei -78 °C abdekantiert, das Produkt mit 2 mL kaltem Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.24 g (67%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -0.28 (s, 6H, Sc- CH_2), 0.27 (s, 27H, SiMe_3), 1.34-1.39 (m, 12H, thf), 4.03-4.07 (m, 12H, thf) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 4.3 (s, SiMe_3), 25.2 (s, thf), 30.9 (br s, Sc- CH_2), 71.2 (s, thf) ppm.

Darstellung von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]^{27}$

3.04 g $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ (8.10 mmol, 1.00 eq) wurden in 60 mL Pentan suspendiert und mit 0.33 mL THF (4.05 mmol, 0.50 eq) versetzt. Eine Lösung von 2.29 g $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (24.29 mmol, 3.00 eq) in 50 mL Pentan wurde bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 5 h bei 0 °C gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde die Lösung auf 1/3 des Volumens eingeeengt über Celite®

filtriert, mit 2·10 mL Pentan gewaschen und dann die Lösung im Feinvakuum bis auf wenige mL eingengt. Das gewünschte Produkt wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht auskristallisiert. Der Überstand wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdekantiert, das Produkt mit 2.5 mL kaltem Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurde ein farbloser, pulverartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.15 g (73%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.69$ (s, 6H, Y- CH_2), 0.30 (s, 27H, SiMe_3), 1.32-1.36 (m, 12H, thf), 3.82-3.86 (m, 12H, thf) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.6$ (s, SiMe_3), 25.2 (s, thf), 33.7 (d, $^1J_{\text{CY}} = 35.6\text{ Hz}$, Y- CH_2), 70.1 (s, thf) ppm.

7.5.3 Darstellung von $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$

Darstellung von $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ ^{2,17}

In 40 mL THF wurden 3.00 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (16.40 mmol, 1.00 eq) gelöst. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 1.45 g LaCl_3 (5.90 mmol, 0.36 eq) unter Rühren langsam als Feststoff zugegeben. Nach einer halben Stunde wurde die Reaktionslösung langsam auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der Feststoff in 60 mL Pentan aufgeschlemmt, über Celite® filtriert und mit 5 mL Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Nach Sublimation des Feststoffs bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}/2\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.50 g (74%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{LaN}_3\text{Si}_6$, MW: 620.06 g/mol):

gefunden (berechnet): C: 31.61% (34.87%), H: 7.60% (8.78%), N: 6.09% (6.78%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, 54H, SiMe_3) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.6$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Darstellung von $\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$

4.11 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (22.4 mmol, 2.78 eq) wurden in 50 mL THF gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurden langsam 2.71 g $[\text{CeCl}_3(\text{dme})]$ (8.04 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Nach 30 min wurde die Suspension langsam auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 60 mL Hexan aufgeschlemmt und über Celite® filtriert und mit weiteren 60 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Nach Sublimation des Feststoffs bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}/2\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ wurde ein braungelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.99 g (40%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.43$ (s, 54H, SiMe_3) ppm.

7.6 Darstellung der Liganden

Darstellung von $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNHAd}^{16}$

In eine Suspension aus 3.33 g $\text{LiCp}^\#$ (26.01 mmol, 1.00 eq) in 100 mL Pentan wurden 6.15 g 98%iges Ph_2PCl (27.31 mmol, 1.05 eq) langsam bei 0 °C hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde über Celite® filtriert und mit 20 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde im Feinvakuum eingedunstet, um ein hochviskoses, gelbes Öl zu erhalten.

Ausbeute: 8.07 g (96%).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Pentan): $\delta = 3.05$ ppm.

8.03 g $\text{Cp}^\# \text{HPPH}_2$ (26.21 mmol, 1.00 eq) und 5.11 g AdN_3 (28.83 mmol, 1.10 eq) wurden bei RT in 80 mL Toluol gelöst. Die Reaktion wurde 14 h bei 110 °C gerührt, wobei sich die Lösung orange färbte. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und mit 20 mL Hexan versetzt. Nach Ultraschallbehandlung wurde der Feststoff abfiltriert, mit weiteren 2·7 mL Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurde ein leicht luftempfindlicher, gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.41 g (62%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{NP}$, MW: 455.61):

Gefunden (berechnet): C: 81.27% (81.72%), H: 8.58% (8.41%), N: 3.27% (3.07%).

^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3) für **a**: $\delta = 1.40$ (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.79 (br s, 9H, $\beta\text{-AdH}$, $\gamma\text{-AdH}$), 2.13 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 2.30 (d, $^2J_{\text{HP}} = 4.8$ Hz, NH), 2.47 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 6.97-7.02 (m, 6H, *m*-/*p*-PhH), 7.79-7.83 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3) für **a**: $\delta = 11.3$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 14.0 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 29.8 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 36.0 (s, $\delta\text{-AdC}$), 44.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 54.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 75.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 94$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 118.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 121.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 128.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12$ Hz, *p*-PhC), 131.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100$ Hz, *ipso*-PhC), 131.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *m*-PhC), 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, *o*-PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.3$ (s, **a**, 79%), -10.7 (s, **b**, 9%), -25.6 (s, **c**, 12%) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 406$ (m), 430 (m), 447 (m), 466 (m), 482 (m), 504 (s), 524 (s), 563 (m), 576 (m), 605 (m), 621 (m), 643 (w), 693 (w), 707 (s), 718 (m), 750 (m), 778 (m), 814 (m), 828 (m), 854 (w), 938 (w), 963 (m), 992 (m), 1027 (m), 1090 (m), 1101 (m), 1115 (m), 1182 (m), 1213 (m), 1250 (m), 1282 (m), 1307 (m), 1340 (w), 1356 (m), 1398 (w), 1435 (m), 1481 (w), 2846 (m), 2901 (m), 3049 (w), 3372 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $\text{Ph}_2 \text{PNH}i\text{Bu}^{28}$

Bei 0 °C wurde zu einer Lösung von 9.14 g trockenes $i\text{BuNH}_2$ (125 mmol, 2.50 eq) in 150 mL Pentan eine Lösung von 11.03 g Ph_2PCl (50 mmol, 1.00 eq) in 25 mL Pentan hinzugegeben und anschließend auf RT erwärmt. Nach 4 h Rühren wurde die Reaktionsmischung über Celite® filtriert, mit 2·20 mL Pentan gewaschen, und dann das Lösungsmittel im Feinvakuum bei ca. 100 °C entfernt. Das erhaltene orangefarbene Öl ist löslich in Hexan, Benzol, Toluol und THF.

Ausbeute: 4.18 g (32%)

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.16 (br s, 9H, $t\text{BuH}$), 1.86 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 11.3 Hz, NH), 7.06-7.15 (m, 6H, m -/ p -PhH), 7.44-7.49 (m, 4H, o -PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 32.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.7 Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 51.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 19.0 Hz, $t\text{BuC}_{\text{q}}$), 128.4 (d, von C_6D_6 Überlagert, p -PhC), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, m -PhC), 131.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 20.5 Hz, o -PhC), 144.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 12.8 Hz, $ipso$ -PhC) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): δ = 23.8 (s) ppm.

Darstellung von $t\text{BuNPh}_2\text{PNH}t\text{Bu}$ ²⁸

In 40 mL THF wurden 8.9 g $\text{Ph}_2\text{PNH}t\text{Bu}$ (16.24 mmol, 1.00 eq) und 6.9 g $t\text{BuN}_3$ (33.79 mmol, 2.08 eq) gelöst und über Nacht gerührt, wobei ein voluminöser, feiner, weißer Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei 80 °C gerührt. Dabei löste sich der Niederschlag und eine Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Feststoff in 100 mL Hexan suspendiert, die Lösung abdekantiert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Der weiße Feststoff ist schwerlöslich in Hexan, aber löslich in Benzol, Toluol, Et_2O und THF.

Ausbeute: 9.6 g (85%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.35 (br s, 18H, $t\text{BuH}$), 2.53 (br s, 1H, NH), 7.06-7.11 (m, 6H, m -/ p -PhH), 7.83-7.90 (m, 4H, o -PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 33.9 (br s, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 51.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.7 Hz, $t\text{BuC}_{\text{q}}$), 127.9 (d, von C_6D_6 Überlagert, p -PhC), 133.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, m -PhC), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.4 Hz, o -PhC), 139.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 125.3 Hz, $ipso$ -PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = -21.9 (s) ppm.

7.7 Darstellung der CpPN-Alkylkomplexe

Allgemeine Darstellung der Alkylkomplexe (AAV 1 und 2):

In Diethylether ($c \approx 0.04$ mmol/L) wurden der SEM-Halogenid $[\text{LnCl}_3(\text{L})_n]$ (1.00 eq) und der $\{\text{CpPN}\}\text{H}$ -Ligand (1.00 eq) suspendiert und auf 0 °C gebracht. Eine Lösung von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 eq) in Hexan (AAV 1) oder Toluol (AAV 2) ($c \approx 0.15$ mmol/L) wurde langsam hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde ca. 30 min bei 0 °C gerührt, wobei sich ein feiner Niederschlag bildete (LiCl). Anschließend wurde der Reaktionsfortschritt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Ein quantitativer Umsatz wurde in allen beschriebenen Reaktionen nach 1 h beobachtet.

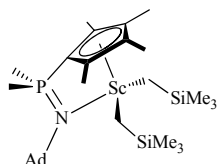
Die allgemeine Aufarbeitung wurde wie folgt durchgeführt:

Die Suspension wurde auf die Hälfte eingengt, mit Pentan versetzt ($c \approx 0.05$ mmol/L), über Celite® filtriert und mit Pentan gewaschen ($c \approx 0.05$ mmol/L). Das Filtrat wurde bei 0 °C im Feinvakuum getrocknet, in Pentan aufgenommen bzw. suspendiert ($c \approx 0.25$ mmol/L) und kräftig gerührt. Nach Auskristallisation der Lösung/Suspension bei -30 °C über Nacht, wurde die Lösung in der Kälte abdekantiert, der Feststoff mit vorgekühltem Pentan gewaschen ($c \approx 0.5$ mmol/L) und im Feinvakuum getrocknet. Die Feststoffe sind schwerlöslich in Hexan und Pentan, aber löslich in Benzol, THF und Toluol.

Sofern die Aufarbeitung von der oben dargestellten Verfahrensweise abweicht wird dies im Einzelnen erläutert.

7.7.1 Darstellung der Cp[#]Me₂PNAd-Alkylkomplexe

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (1)¹⁶



Gemäß AAV 1 wurden 368 mg [ScCl₃(thf)₃] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 331 mg Cp[#]Me₂PNHAd (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 286 mg LiCH₂SiMe₃ (3.04 mmol, 3.04 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Hexan}/\text{Et}_2\text{O}) = 10.1$ (s) ppm. Farbloser Feststoff. Einkristalle¹⁶ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 412 mg (74%).

CHN-Analyse (C₂₉H₅₅NPScSi₂, MW: 549.87).

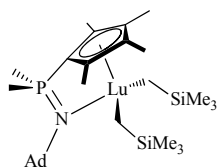
¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.38$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 2H, Sc-HCH), -0.34 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 2H, Sc-HCH), 0.38 (s, 18H, SiMe₃), 1.16 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, 6H, Me₂P), 1.55 - 1.63 (m, 6H, δ -AdH), 1.82 - 1.83 (m, 6H, β -AdH), 2.01 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 2.02 (br s, 3H, γ -AdH), 2.16 (s, 6H, γ -Cp[#]Me) ppm.

¹³C-NMR (4k, 62.9 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.5$ (s, SiMe₃), 12.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, γ -Cp[#]Me), 14.4 (s, β -Cp[#]Me), 21.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.7$ Hz, Me₂P), 30.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, γ -AdC), 36.4 (s, δ -AdC), 36.8 (s, Sc-CH₂), 47.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, β -AdC), 54.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, α -AdC), 84.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 114.0$ Hz, α -Cp[#]C), 122.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, β -Cp[#]C), 125.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, γ -Cp[#]C) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 9.5$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 413$ (s), 434 (s), 466 (s), 475 (s), 502 (s), 625 (s), 665 (s), 724 (s), 744 (s), 774 (s), 813 (s), 852 (s), 907 (s), 936 (s), 974 (w), 1038 (s), 1098 (s), 1159 (s), 1184 (m), 1233 (s), 1247 (m), 1261 (m), 1288 (m), 1302 (m), 1342 (w), 1353 (w), 1374 (w), 1418 (w), 1450 (w), 2848 (m), 2907 (s) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (2)¹⁶



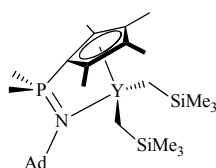
Gemäß AAV 1 wurden 232 mg [LuCl₃(dme)₂] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 165 mg Cp[#]Me₂PNHAd (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 140 mg LiCH₂SiMe₃ (1.49 mmol, 2.98 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Hexan}/\text{Et}_2\text{O}) = 9.2$ (s) ppm. Farbloser Feststoff. Einkristalle¹⁶ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 225 mg (66%).

CHN-Analyse (C₂₉H₅₅LuNPSi₂, MW: 679.87):

gefunden (berechnet): C: 50.72% (51.23%), H: 8.17% (8.15%), N: 2.18% (2.06%).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^{16,29}

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \text{ (3)}^{16}$ 

Gemäß AAV 1 wurden 188 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 165 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 143 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.52 mmol, 3.04 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Hexan}/\text{Et}_2\text{O}) = 9.0$ (s) ppm. Farbloser Feststoff. Einkristalle¹⁶ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C erhalten.

Ausbeute: 246 mg (83%).

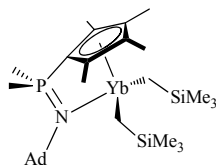
CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{NPSi}_2\text{Y}$, MW: 593.80).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.75$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz, 2H, Y-HCH), -0.70 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz, 2H, Y-HCH), 0.38 (s, 18H, SiMe₃), 1.16 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, 6H, Me₂P), 1.56 (br s, 6H, δ -AdH), 1.71 (s, 6H, β -AdH), 2.00 (br s, 3H, γ -AdH), 2.03 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 2.11 (s, 6H, γ -Cp[#]Me) ppm.

^{13}C -NMR (1k, 62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.7$ (s, SiMe₃), 11.4 (s, γ -Cp[#]Me), 13.8 (s, β -Cp[#]Me), 21.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.9$ Hz, Me₂P), 30.2 (s, γ -AdC), 31.4 (d, $^1J_{\text{CY}} = 41.0$ Hz, Y-CH₂), 36.3 (s, δ -AdC), 47.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, β -AdC), 54.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, α -AdC), 84.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 116.1$ Hz, α -Cp[#]C), 121.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, β -Cp[#]C), 123.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz, γ -Cp[#]C) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.0$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 431$ (s), 461 (s), 474 (s), 492 (s), 597 (s), 618 (s), 664 (s), 718 (s), 742 (s), 773 (m), 824 (s), 853 (s), 908 (s), 934 (s), 984 (s), 1041 (m), 1099 (m), 1172 (s), 1234 (m), 1246 (m), 1285 (m), 1304 (m), 1353 (w), 1416 (w), 1425 (w), 2848 (m), 2903 (s) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNAd}\} \text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \text{ (4)}$ 

Gemäß AAV 1 wurden 247 mg $[\text{YbCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2 \text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Dunkelroter Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C erhalten.

Ausbeute: 126 mg (37%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{NPSi}_2\text{Yb}$, MW: 677.90):

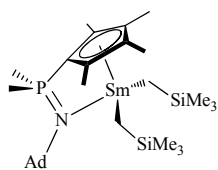
gefunden (berechnet): C: 50.06% (51.38%), H: 8.44% (8.18%), N: 2.12% (2.07%).

^1H -NMR (500.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -243.89$ (br s, 2H, Yb-HCH), -215.83 (br s, 2H, Yb-HCH), -71.44 (s, 6H, β -Cp[#]Me), -38.71 (s, 6H, Me₂P), -18.37 (s, 18H, SiMe₃), 35.33 (s, 3H, *exo*- δ -AdH), 45.92 (s, 3H, *endo*- δ -AdH), 46.40 (s, 3H, γ -AdH), 104.27 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 148.54 (s, 6H, β -AdH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -133.1$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 432$ (w), 464 (w), 475 (w), 496 (m), 622 (m), 665 (m), 724 (s), 742 (w), 774 (w), 814 (m), 853 (s), 875 (s), 908 (w), 936 (w), 1037 (w), 1097 (w), 1165 (m), 1233 (m), 1247 (w), 1260 (w), 1288 (w), 1302 (w), 1353 (w), 1417 (w), 1437 (w), 2848 (w), 2908 (m) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] (\mathbf{5})^2$ 

Gemäß AAV 2 wurden 437 mg $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 332 mg $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Orangefarbener Feststoff. Einkristalle² wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 402 mg (67%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{NPSi}_2\text{Sm}$, MW: 655.26):

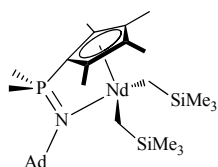
gefunden (berechnet): C: 52.28% (53.16%), H: 8.40% (8.46%), N: 2.38% (2.14%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.70$ (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), -4.07 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), -0.87 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 3H, *endo*- $\delta\text{-AdH}$), -0.46 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), -0.29 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 3H, *exo*- $\delta\text{-AdH}$), 1.25 (s, 18H, SiMe_3), 3.87 (s, 6H, Me_2P), 5.06 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), 10.61 (br s, 2H, Sm-HCH), 12.53 (br s, 2H, Sm-HCH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (4k, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.0$ (s, SiMe_3), 4.4 (s, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), 19.2 (s, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), 26.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52.2$ Hz, Me_2P), 26.5 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 33.5 (s, $\delta\text{-AdC}$), 39.1 (s, $\beta\text{-AdC}$), 49.8 (s, $\alpha\text{-AdC}$), 87.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 124.3$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^{\#}\text{C}$), 98.6 (s, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{C}$), 116.4 (s, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{C}$) ppm. Das Signal der Sm-CH_2 -Atome ist im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum trotz Langzeitmessung (4000 Scans) nicht zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.3$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 431$ (s), 450 (m), 474 (m), 489 (m), 564 (m), 596 (m), 612 (m), 666 (m), 694 (m), 716 (s), 741 (m), 773 (m), 822 (s), 852 (s), 907 (m), 933 (s), 966 (s), 1039 (m), 1098 (m), 1176 (s), 1235 (m), 1246 (m), 1304 (m), 1354 (w), 1416 (w), 1450 (w), 1594 (w), 2848 (m), 2903 (s) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] (\mathbf{6})^{16}$ 

Gemäß AAV 1 wurden 197 mg $[\text{NdCl}_3(\text{thf})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Hellblauer Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

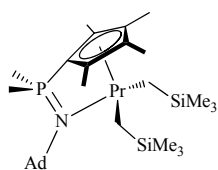
Ausbeute: 169 mg (52%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{NNdPSi}_2$, MW: 649.15).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -21.72$ (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), -13.52 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), -5.83 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 3H, *endo*- $\delta\text{-AdH}$), -4.94 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), -3.62 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 3H, *exo*- $\delta\text{-AdH}$), 2.62 (s, 18H, SiMe_3), 10.58 (d, $^2J_{\text{HP}} = 6.0$ Hz, 6H, Me_2P), 11.44 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), 20.30 (br s, 2H, Nd-HCH), 29.62 (br s, 2H, Nd-HCH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (4k, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -37.5$ (br s, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), -15.3 (s, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), -13.4 (s, $\alpha\text{-AdC}$), 19.6 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 27.4 (s, $\delta\text{-AdC}$), 29.3 (s, $\beta\text{-AdC}$), 30.4 (s, SiMe_3), 34.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52.7$ Hz, Me_2P), 102.8 (s, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{C}$), 107.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 124.2$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^{\#}\text{C}$), 146.0 (s, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{C}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -88.3$ (br s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (7)

Gemäß AAV 2 wurden 169 mg $[\text{PrCl}_3(\text{dme})]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 142 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.51 mmol, 3.01 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Toluol}/\text{Et}_2\text{O}) = -57.9$ (br s) ppm. Hellgrüner Feststoff.

Ausbeute: 176 mg (55%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{NPPrSi}_2$, MW: 645.81):

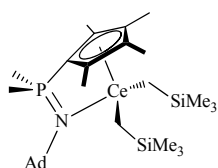
gefunden (berechnet): C: 53.64% (53.93%), H: 8.83% (8.58%), N: 2.26% (2.17%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -46.66$ (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), -30.25 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), -13.14 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 3H, *endo*- $\delta\text{-AdH}$), -12.68 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), -9.33 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, 3H, *exo*- $\delta\text{-AdH}$), 2.96 (s, 18H, SiMe_3), 13.92 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11.9$ Hz, 6H, Me_2P), 25.94 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 86.58 (br s, 2H, Pr-HCH), 91.74 (br s, 2H, Pr-HCH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -59.0$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 431$ (s), 459 (s), 474 (s), 489 (s), 609 (s), 658 (s), 718 (s), 742 (s), 773 (s), 796 (s), 822 (s), 847 (s), 906 (m), 934 (s), 972 (w), 1037 (s), 1098 (s), 1185 (s), 1233 (s), 1246 (m), 1261 (m), 1285 (m), 1303 (m), 1352 (w), 1450 (m), 2848 (s), 2904 (s) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (8)

Gemäß AAV 2 wurden 168 mg $[\text{CeCl}_3(\text{dme})]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 142 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.51 mmol, 3.01 eq) umgesetzt. Hellgelber Feststoff.

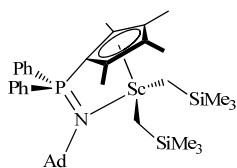
Ausbeute: 171 mg (53%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{NPSi}_2\text{Ce}$, MW: 645.01). Die Verbindung ist für eine zufriedenstellende CHN-Analyse thermisch zu instabil.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.10$ (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), -14.77 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), -5.56 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, 3H, *endo*- $\delta\text{-AdH}$), -5.07 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), -3.71 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 3H, *exo*- $\delta\text{-AdH}$), 1.69 (s, 18H, SiMe_3), 8.43 (s, 6H, Me_2P), 11.89 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 36.86 (br s, 2H, Ce-HCH), 43.30 (br s, 2H, Ce-HCH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.9$ (br s) ppm.

7.7.2 Darstellung der Cp[#]Ph₂PNAd-AlkylkomplexeDarstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (9)³⁰

Gemäß AAV 1 wurden 368 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 456 mg Cp[#]Ph₂PNHAd (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Et}_2\text{O}/\text{Toluol}) = 10.3$ (s) ppm. Hellbrauner, kristalliner Feststoff. Einkristalle³⁰ wurden beim Umkristallisieren der Reaktionslösung aus Hexan bei -30°C erhalten.

Ausbeute: 379 mg (56%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{NPScSi}_2$, MW: 674.03):

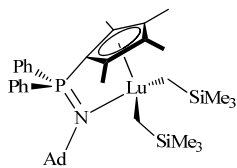
gefunden (berechnet): C: 66.31% (69.50%), H: 8.45% (8.82%), N: 2.14% (2.08%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.23$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, 2H, Sc-HCH), -0.14 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, 2H, Sc-HCH), 0.46 (s, 18H, SiMe_3), 1.53 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.67 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.67 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.02 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.16 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.29 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 7.02-7.04 (m, 6H, $m\text{-}/p\text{-PhH}$), 7.73-7.81 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

¹³C-NMR (1k, 75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.6$ (s, SiMe_3), 12.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 14.4 (s, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 30.6 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 36.5 (s, $\delta\text{-AdC}$), 38.4 (br s, Sc-CH₂), 47.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 85.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 122.7$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$), 124.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\#\text{C}$), 127.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{C}$), 128.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, $p\text{-PhC}$), 132.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $m\text{-PhC}$), 133.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.0$ Hz, $ipso\text{-PhC}$), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, $o\text{-PhC}$) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.2$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 434$ (s), 454 (s), 469 (s), 495 (s), 513 (s), 542 (s), 574 (s), 629 (s), 645 (s), 665 (s), 693 (s), 710 (s), 745 (s), 816 (s), 846 (s), 938 (s), 998 (m), 1026 (s), 1097 (s), 1160 (s), 1234 (s), 1296 (s), 1355 (m), 1381 (m), 1435 (s), 1482 (m), 1588 (w), 2848 (s), 2904 (s), 3058 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (10)

Gemäß AAV 1 wurden 463 mg $[\text{LuCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 458 mg Cp[#]Ph₂PNHAd (1.01 mmol, 1.01 eq) mit 283 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.01 mmol, 3.01 eq) umgesetzt. Rotbrauner kristalliner Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung bei -30°C erhalten.

Ausbeute: 545 mg (68%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{LuNPSi}_2$, MW: 804.00):

gefunden (berechnet): C: 56.89% (58.26%), H: 7.40% (7.40%), N: 1.86% (1.74%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.83$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, Lu-HCH), -0.67 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 2H, Lu-HCH), 0.47 (s, 18H, SiMe_3), 1.49 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.61 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.70 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.00 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.14 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.21 (d, $^3J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 7.03-7.04 (m, 6H, $m\text{-}/p\text{-PhH}$), 7.72-7.78 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

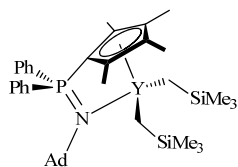
¹³C-NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.0$ (s, SiMe_3), 11.8 (s, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 13.8 (s, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 30.4 (br s, $\gamma\text{-AdC}$), 36.3 (s, $\delta\text{-AdC}$), 39.5 (s, Lu-CH₂), 47.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 83.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 123.6$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$), 123.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\#\text{C}$), 124.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{C}$),

128.6 (d, Signal mit dem Restprotonengehalt vom C_6D_6 überlagert, *p*-PhC), 132.2 (d, $^3J_{CP} = 2.8$ Hz, *m*-PhC), 133.1 (d, $^1J_{CP} = 83.7$ Hz, *ipso*-PhC), 133.9 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz, *o*-PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.4$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 432$ (w), 451 (w), 465 (w), 494 (m), 519 (m), 540 (m), 574 (w), 628 (s), 644 (w), 666 (m), 694 (s), 711 (s), 746 (m), 771 (w), 813 (m), 844 (s), 868 (m), 1099 (m), 1167 (m), 1235 (m), 1248 (w), 1296 (w), 1354 (w), 1436 (w), 1482 (w), 2847 (m), 2904 (m), 3061 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1-Cp^{\#}Ph_2PNAd\}Y(CH_2SiMe_3)_2$] (11)³¹



Gemäß AAV 1 wurden 188 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 228 mg $Cp^{\#}Ph_2PNHAd$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $LiCH_2SiMe_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_P(Et_2O/Toluol) = 8.4$ (s) ppm. Hellorangefarbener Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 195 mg (54%).

CHN-Analyse ($C_{39}H_{59}NPSi_2Y$, MW: 717.94):

gefunden (berechnet): C: 62.92% (65.24%), H: 8.29% (8.28%), N: 2.10% (1.92%).

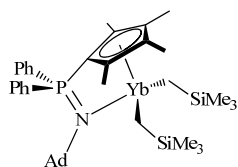
1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.65$ (dd, $^2J_{HH} = 11.1$ Hz, $^2J_{HY} = 2.7$ Hz, 2H, Y-HCH), -0.48 (dd, $^2J_{HH} = 11.1$ Hz, $^2J_{HY} = 2.7$ Hz, 2H, Y-HCH), 0.47 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.49 (d, $^2J_{HH} = 12.1$ Hz, 3H, δ -AdH), 1.62 (d, $^2J_{HH} = 12.0$ Hz, 3H, δ -AdH), 1.70 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 2.00 (s, 3H, γ -AdH), 2.13 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 2.18 (s, 6H, β -AdH), 6.98-7.06 (br s, 6H, *m*/*p*-PhH), 7.66-7.77 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

^{13}C -NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.9$ (s, $SiMe_3$), 11.8 (d, $^4J_{CP} = 1.3$ Hz, γ -Cp[#]Me), 13.8 (s, β -Cp[#]Me), 30.4 (d, $^3J_{CP} = 0.8$ Hz, γ -AdC), 32.7 (d, $^1J_{CY} = 41.1$ Hz, Y-CH₂), 36.3 (s, δ -AdC), 47.5 (d, $^3J_{CP} = 8.5$ Hz, β -AdC), 55.4 (d, $^2J_{CP} = 8.1$ Hz, α -AdC), 85.2 (d, $^1J_{CP} = 124.9$ Hz, α -Cp[#]C), 123.2 (d, $^2J_{CP} = 12.6$ Hz, β -Cp[#]C), 125.1 (d, $^3J_{CP} = 14.6$ Hz, γ -Cp[#]C), 128.6 (d, $^4J_{CP} = 12.2$ Hz, *p*-PhC), 132.2 (d, $^3J_{CP} = 2.9$ Hz, *m*-PhC), 133.8 (d, $^1J_{CP} = 83.4$ Hz, *ipso*-PhC), 133.9 (d, $^2J_{CP} = 11.4$ Hz, *o*-PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.1$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 432$ (w), 453 (m), 464 (w), 493 (s), 514 (m), 539 (m), 574 (m), 624 (s), 644 (w), 664 (m), 693 (s), 710 (s), 744 (s), 771 (m), 843 (s), 1027 (w), 1100 (m), 1172 (m), 1233 (m), 1248 (w), 1295 (w), 1354 (w), 1453 (m), 2849 (m), 2906 (m) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1-Cp^{\#}Ph_2PNAd\}Yb(CH_2SiMe_3)_2$] (12)



Gemäß AAV 1 wurden 495 mg $[YbCl_3(thf)_3]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 456 mg $Cp^{\#}Ph_2PNHAd$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 286 mg $LiCH_2SiMe_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_P(Hexan/Et_2O) = -135.7$ (br s) ppm. Roter Feststoff.

Ausbeute: 549 mg (68%).

CHN-Analyse ($C_{39}H_{59}NPSi_2Yb$, MW: 802.08):

gefunden (berechnet): C: 55.88% (58.40%), H: 7.18% (7.41%), N: 2.16% (1.75%).

1H -NMR (500.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -250.84$ (br s, 2H, Yb-HCH), -219.84 (br s, 2H, Yb-HCH), -68.88 (s, 6H, β -Cp[#]Me), -25.06 (s, 4H, *o*-PhH), -19.01 (s, 18H, $SiMe_3$), -7.28 (s, 4H, *m*-PhH), -4.27 (s, 2H,

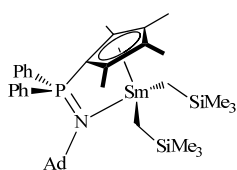
p-PhH), 37.77 (s, 3H, *exo*- δ -AdH), 49.36 (s, 3H, *endo*- δ -AdH), 49.43 (s, 3H, γ -AdH), 103.38 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 165.68 (s, 6H, β -AdH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -138.5 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 432 (w), 452 (w), 494 (m), 515 (m), 539 (m), 574 (w), 627 (m), 644 (w), 665 (w), 694 (m), 710 (m), 744 (m), 771 (w), 814 (m), 847 (s), 878 (m), 935 (w), 997 (w), 1027 (w), 1099 (s), 1174 (s), 1235 (m), 1247 (m), 1293 (w), 1354 (w), 1388 (w), 1435 (w), 1482 (w), 2848 (m), 2905 (s), 3057 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (13)³¹



Gemäß AAV 1 wurden 437 mg [SmCl₃(dme)₂] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 458 mg Cp[#]Ph₂PNHAd (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 284 mg LiCH₂SiMe₃ (3.02 mmol, 3.02 eq) umgesetzt. δ_P (Hexan/Et₂O) = 26.8 (br s) ppm. Rotbrauner Feststoff.

Ausbeute: 638 mg (82%).

CHN-Analyse (C₃₉H₅₉NPSi₂Sm, MW: 779.40):

gefunden (berechnet): C: 59.68% (60.10%), H: 7.96% (7.63%), N: 1.90% (1.80%).

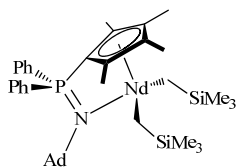
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -7.08 (s, 6H, β -AdH), -3.96 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), -0.94 (d, ²J_{HH} = 11.9 Hz, 3H, *endo*- δ -AdH), -0.64 (s, 3H, γ -AdH), -0.43 (d, ²J_{HH} = 12.0 Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 1.39 (s, 18H, SiMe₃), 4.53 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 7.71 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *p*-PhH), 7.87 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, *m*-PhH), 9.77 (s, 4H, *o*-PhH), 10.63 (s, 2H, Sm-HCH), 12.82 (s, 2H, Sm-HCH) ppm.

¹³C-NMR (5k, 100.6 MHz, C₆D₆): δ = 4.3 (s, SiMe₃), 5.3 (s, γ -Cp[#]Me), 19.3 (s, β -Cp[#]Me), 26.6 (s, γ -AdC), 33.5 (s, δ -AdC), 38.5 (br s, β -AdC), 51.0 (br s, α -AdC), 87.6 (s, α -Cp[#]C), 100.8 (s, Cp[#]C), 118.2 (m, Cp[#]C), 129.8 (s, *m*-PhC), 133.2 (s, *p*-PhC), 135.9 (s, *o*-PhC), 138.4 (m, *ipso*-PhC) ppm. Das Signal der SmCH₂-Gruppe konnte nicht gefunden werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 25.5 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 431 (s), 451 (s), 463 (s), 493 (s), 519 (s), 536 (s), 574 (s), 613 (s), 621 (s), 643 (s), 660 (s), 694 (s), 709 (s), 744 (s), 771 (s), 801 (s), 843 (s), 937 (s), 1023 (s), 1099 (s), 1177 (s), 1234 (s), 1260 (s), 1297 (m), 1353 (m), 1435 (s), 1482 (w), 2849 (m), 2904 (s) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (14)³⁰



Gemäß AAV 2 wurden 341 mg [NdCl₃(dme)] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 455 mg Cp[#]Ph₂PNHAd (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg LiCH₂SiMe₃ umgesetzt. δ_P (Toluol/Et₂O) = -95.2 (br s) ppm. Blauer Feststoff.

Ausbeute: 637 mg (82%).

CHN-Analyse (C₃₉H₅₉NNdPSi₂, MW: 775.35):

gefunden (berechnet): C: 60.58% (60.78%), H: 7.69% (7.62%), N: 1.81% (2.00%).

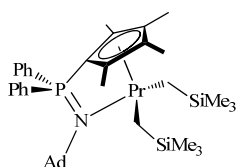
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -23.62$ (s, 6H, β -AdH), -13.00 (s, 6H, γ -Cp $^\#$ Me), -6.23 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 3H, *endo*- δ -AdH), -5.54 (s, 3H, γ -AdH), -3.92 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 3.02 (s, 18H, SiMe $_3$), 9.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *p*-PhH), 9.62 (s, 4H, *m*-PhH), 10.91 (s, 6H, β -Cp $^\#$ Me), 14.22 (s, 4H, *o*-PhH), 19.04 (s, 2H, Nd-HCH), 30.18 (s, 2H, Nd-HCH) ppm.

^{13}C -NMR (5k, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.8$ (s), 27.2 (s, δ -AdC), 31.3 (s, SiMe $_3$), 123.3 (s), 125.7 (s), 128.4 (s), 128.6 (s), 129.3 (s), 132.4 - 132.4 (m, *m*-PhC), 135.3 (s), 137.9 (s, *p*-PhC), 142.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, *o*-PhC) ppm. Eine Zuordnung der Signale war wegen des paramagnetischen Verhaltens trotz 2D-NMR-Experimenten nur bedingt möglich.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -95.3$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 430$ (s), 451 (s), 662 (s), 492 (s), 519 (s), 535 (s), 549 (s), 574 (s), 611 (s), 620 (s), 659 (s), 694 (s), 709 (s), 744 (s), 770 (s), 829 (s), 844 (s), 946 (m), 999 (m), 1033 (s), 1100 (s), 1179 (s), 1234 (s), 1246 (s), 1299 (s), 1352 (m), 1389 (m), 1435 (s), 1450 (s), 1481 (m), 2849 (s), 2903 (s), 3056 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (15)³⁰



Gemäß AAV 2 wurden 337 mg [$\text{PrCl}_3(\text{dme})$] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 455 mg $\text{Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Toluol}/\text{Et}_2\text{O}) = -60.2$ (br s) ppm. Cremefarbener Feststoff.

Ausbeute: 526 mg (68%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{NPPrSi}_2$, MW: 774.36):

gefunden (berechnet): C: 58.78% (60.84%), H: 1.87% (1.82%), N: 7.70% (7.72%).

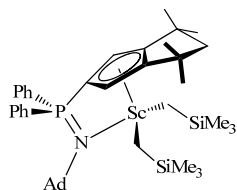
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -49.64$ (s, 6H, β -AdH), -28.41 (s, 6H, γ -Cp $^\#$ Me), -13.34 (d, überlagert mit γ -AdH, 3H, *endo*- δ -AdH), -13.30 (s, 3H, γ -AdH), -9.60 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 3.15 (s, 18H, SiMe $_3$), 10.70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, *p*-PhH), 11.66 - 11.70 (br m, 4H, *m*-PhH), 18.50 - 18.52 (br m, 4H, *o*-PhH), 23.70 (s, 6H, β -Cp $^\#$ Me), 82.14 (s, 2H, Pr-HCH), 91.56 (s, 2H, Pr-HCH) ppm.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -60.0$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 451$ (s), 492 (s), 518 (s), 535 (s), 574 (s), 609 (s), 620 (s), 658 (s), 667 (s), 694 (s), 708 (s), 744 (s), 770 (s), 827 (s), 844 (s), 952 (m), 999 (m), 1027 (s), 1100 (s), 1179 (s), 1234 (s), 1300 (s), 1352 (s), 1379 (m), 1435 (s), 1451 (m), 1482 (m), 1589 (w), 2849 (s), 2903 (s), 3055 (w) cm^{-1} .

7.7.3 Darstellung der $\text{Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNAd}$ -Alkylkomplexe

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (16)³⁰



Gemäß AAV 1 wurden 368 mg [$\text{ScCl}_3(\text{thf})_3$] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 496 mg $\text{Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Et}_2\text{O}/\text{Toluol}) = 8.3$ (s) ppm. Brauner, kristalliner Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 502 mg (70%).

CHN-Analyse (C₄₂H₆₃NPScSi₂, MW: 714.06):

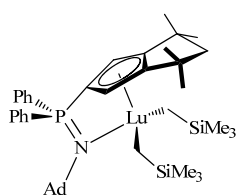
gefunden (berechnet): C: 67.79% (70.65%), H: 8.84% (8.89%), N: 2.03% (1.96%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.08 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.4 Hz, 2H, Sc-HCH), 0.46 (s, 18H, SiMe₃), 0.56 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.4 Hz, 2H, Sc-HCH), 1.22 (s, 6H, MeCMe), 1.49 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.3 Hz, 3H, δ -AdH), 1.60 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.7 Hz, 3H, δ -AdH), 1.68 (s, 6H, MeCMe), 1.97-2.01 (m, 4H, γ -Ad + HCH(CMe₂)₂), 2.17 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.0 Hz, 6H, β -AdH), 2.33 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.0 Hz, 1H, HCH(CMe₂)₂), 5.94 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 2.8 Hz, 2H, CpH), 7.00-7.07 (m, 6H, *m*-/*p*-PhH), 7.83-7.88 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

¹³C-NMR (1k, 75.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.6 (s, SiMe₃), 30.7 (s, γ -AdC), 32.3 (s, MeCMe), 32.5 (s, MeCMe), 36.4 (s, δ -AdC), 40.4 (s, MeCMe), 40.4 (s, Sc-CH₂), 47.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.3 Hz, β -AdC), 56.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.1 Hz, α -AdC), 62.9 (s, CH₂(CMe₂)₂), 94.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 114.4 Hz, α -CpC), 107.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.9 Hz, β -CpC), 128.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 11.9 Hz, *p*-PhC), 130.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.9 Hz, *ipso*-PhC), 132.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *m*-PhC), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.5 Hz, *o*-PhC), 150.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.7 Hz, γ -CpC) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 7.3 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 432 (s), 464 (s), 501 (s), 515 (s), 547 (m), 561 (m), 622 (s), 650 (s), 670 (s), 693 (s), 709 (s), 719 (s), 745 (s), 775 (m), 817 (s), 850 (s), 938 (w), 972 (w), 1026 (m), 1059 (m), 1104 (s), 1144 (s), 1184 (m), 1235 (s), 1247 (m), 1261 (w), 1305 (s), 1355 (w), 1363 (w), 1379 (w), 1436 (m), 1451 (w), 1483 (w), 1495 (w), 1589 (w), 2850 (m), 2904 (m) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (17)¹⁶

Gemäß AAV 1 wurden 138 mg [LuCl₃(dme)₂] (0.30 mmol, 1.00 eq) und 149 mg CpTMPh₂PNHAd (0.30 mmol, 1.00 eq) mit 85 mg LiCH₂SiMe₃ (0.90 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Weißer, kristalliner Feststoff. Einkristalle¹⁶ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 107 mg (42%).

CHN-Analyse (C₄₂H₆₃LuNPSi₂, MW: 844.09).¹⁶

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.58 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.5 Hz, 2H, Lu-HCH), -0.19 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.5 Hz, 2H, Lu-HCH), 0.48 (s, 18H, SiMe₃), 1.19 (s, 6H, MeCMe), 1.45 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.3 Hz, 3H, δ -AdH), 1.56 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.4 Hz, 3H, δ -AdH), 1.64 (s, 6H, MeCMe), 1.92-1.97 (m, 4H, γ -AdH + HCH(CMe₂)₂), 2.08 (s, 6H, β -AdH), 2.24 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.1 Hz, 1H, HCH(CMe₂)₂), 5.96 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 2.8 Hz, 2H, CpH), 6.99-7.08 (m, 6H, *p*-/*m*-PhH), 7.82-7.89 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

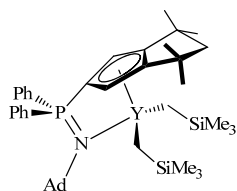
¹³C-NMR (4k, 62.9 MHz, C₆D₆): δ = 5.1 (s, SiMe₃), 30.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.1 Hz, γ -AdC), 32.3 (s, MeCMe), 32.9 (s, MeCMe), 36.3 (s, δ -AdC), 40.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 0.6 Hz, MeCMe), 40.6 (s, Lu-CH₂), 47.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.4 Hz, β -AdC), 55.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.2 Hz, α -AdC), 63.0 (s, CH₂(CMe₂)₂), 93.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 115.4 Hz, α -CpC), 106.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.9 Hz, β -CpC), 128.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 11.6 Hz, *p*-PhC), 131.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 87.0 Hz, *ipso*-PhC), 132.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, *m*-PhC), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.6 Hz, *o*-PhC), 149.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.9 Hz, γ -CpC) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 6.4 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 428 (s), 455 (m), 513 (s), 545 (m), 562 (m), 623 (s), 650 (s), 669 (s), 695 (s), 717 (s), 745 (s), 774 (m), 813 (s), 851 (s), 938 (w), 972 (w), 999 (m), 1027 (m), 1058 (s), 1104 (s), 1147 (s),

1182 (m), 1234 (m), 1247 (m), 1261 (w), 1305 (m), 1355 (w), 1363 (w), 1436 (m), 1451 (m), 1482 (w), 2849 (br m), 2903 (m) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (**18**)²



Gemäß AAV 2 wurden 375 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 495 mg $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_{\text{p}}(\text{Toluol}/\text{Et}_2\text{O}) = 7.5$ (s) ppm. Farbloser Feststoff. Einkristalle² wurden beim langsamen Einengen einer Toluollösung erhalten.

Ausbeute: 380 mg (50%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{NPSi}_2\text{Y}$, MW: 758.01):

gefunden (berechnet): C: 66.57% (66.55%), H: 7.98% (8.38%), N: 1.94% (1.85%).

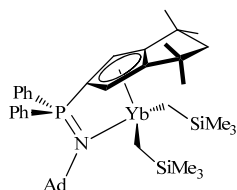
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.39$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 2.7$ Hz, 2H, Y-HCH), -0.04 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 2.7$ Hz, 2H, Y-HCH), 0.47 (s, 18H, SiMe_3), 1.18 (s, 6H, MeCMe), 1.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.56 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.62 (s, 6H, MeCMe), 1.94 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 1.96 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 2.12 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 2.23 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 6.05 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, 2H, CpH), $7.05\text{--}7.21$ (m, 6H, $p\text{-}/m\text{-PhH}$), $7.85\text{--}7.92$ (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.9$ (s, SiMe_3), 30.5 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 32.2 (s, MeCMe), 33.1 (s, MeCMe), 33.8 (d, $^1J_{\text{CY}} = 40.9$ Hz, Y- CH_2), 36.3 (s, $\delta\text{-AdC}$), 40.1 (s, CMe_2), 47.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 63.1 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 94.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 117.0$ Hz, $\alpha\text{-CpC}$), 106.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, $\beta\text{-CpC}$), 128.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $p\text{-PhC}$), 131.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.5$ Hz, $ipso\text{-PhC}$), 132.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $m\text{-PhC}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $o\text{-PhC}$), 149.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, $\gamma\text{-CpC}$) ppm. Da das NMR einer kristallinen Probe entnommen wurde und sich in der Molekülstruktur ein Äquivalent Toluol befindet, sind außer den genannten Signalen die Signale eines Äquivalents Toluol zu beobachten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.5$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 420$ (m), 453 (m), 463 (m), 500 (s), 514 (s), 545 (m), 561 (m), 619 (s), 649 (s), 668 (m), 693 (s), 704 (s), 717 (s), 747 (m), 774 (m), 814 (s), 835 (s), 849 (s), 879 (w), 972 (w), 998 (w), 1035 (w), 1057 (m), 1104 (m), 1148 (m), 1183 (m), 1235 (m), 1247 (w), 1265 (w), 1305 (w), 1363 (w), 1436 (m), 1451 (w), 1483 (w), 1495 (w), 2850 (m), 2904 (m) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (**19**)



Gemäß AAV 1 wurden 248 mg $[\text{YbCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 248 mg $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Dunkelroter Feststoff.

Ausbeute: 318 mg (76%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{NPSi}_2\text{Yb}$, MW: 842.16):

gefunden (berechnet): C: 56.94% (59.90%), H: 7.45% (7.54%), N: 1.71% (1.66%).

^1H -NMR (500.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -239.26$ (br s, 2H, Yb-HCH), -225.45 (br s, 2H, Yb-HCH), -117.29 (s, 2H, CpH), -29.57 (s, 18H, SiMe_3), -28.92 (s, 4H, $o\text{-PhH}$), -7.77 (s, 4H, $m\text{-PhH}$), -3.77 (s,

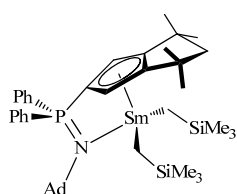
2H, *p*-PhH), 38.85 (s, 3H, *exo*- δ -AdH), 41.74 (s, 6H, *exo*-MeCMe), 49.65 (s, 3H, *endo*- δ -AdH), 51.24 (s, 3H, γ -AdH), 65.27 (s, 6H, *endo*-MeCMe), 81.49 (s, 1H, *exo*-HCH(CMe₂)₂), 148.51 (s, 1H, *endo*-HCH(CMe₂)₂), 162.74 (s, 6H, β -AdH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -117.2 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 414 (m), 427 (m), 456 (m), 509 (s), 525 (s), 546 (m), 562 (m), 620 (s), 647 (s), 665 (m), 693 (s), 719 (s), 745 (s), 774 (m), 811 (s), 854 (s), 938 (w), 973 (w), 1033 (w), 1061 (m), 1107 (m), 1162 (s), 1184 (s), 1236 (m), 1248 (m), 1261 (w), 1307 (w), 1343 (w), 1364 (w), 1437 (m), 1451 (w), 1483 (w), 1589 (w), 2849 (m), 2903 (br m) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (20)²



Gemäß AAV 2 wurden 437 mg [SmCl₃(dme)₂] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 332 mg CpTMPh₂PNHAd (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg LiCH₂SiMe₃ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. δ_P (Toluol/Et₂O) = 25.0 ppm. Gelber Feststoff.

Ausbeute: 340 mg (41%).

CHN-Analyse (C₄₂H₆₃NPSi₂Sm, MW: 819.46):

gefunden (berechnet): C: 60.61% (61.56%), H: 7.61% (7.75%), N: 2.02% (1.71%).

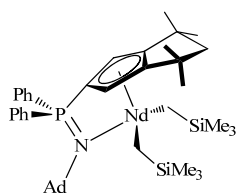
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = -7.18 (s, 6H, β -AdH), -4.80 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, 1H, *endo*-HCH(CMe₂)₂), -2.15 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, 1H, *exo*-HCH(CMe₂)₂), -1.58 (s, 6H, *endo*-MeCMe), -1.29 (s, 6H, *exo*-MeCMe), -1.12 (d, ²J_{HH} = 11.6 Hz, 3H, *endo*- δ -AdH), -0.73 (s, 3H, γ -AdH), -0.56 (d, ²J_{HH} = 11.6 Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 1.70 (s, 18H, SiMe₃), 7.74 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *p*-PhH), 7.94 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, *m*-PhH), 10.34 (s, 4H, *o*-PhH), 10.87 (s, 2H, CpH), 12.52 (br s, 2H, Sm-HCH), 12.65 (br s, 2H, Sm-HCH) ppm.

¹³C-NMR (5k, 125.8 MHz, C₆D₆): δ = 4.3 (s, SiMe₃), 26.3 (s, MeCMe), 26.4 (s, γ -AdC), 28.5 (s, MeCMe), 32.1 (s, MeCMe), 33.2 (s, δ -AdC), 38.0 (s, β -AdC), 49.8 (s, α -AdC), 55.1 (s, CH₂(CMe₂)₂), 102.0 (s, β -CpC), 125.7 (s, γ -CpC), 129.6 (s, *m*-PhC), 133.4 (s, *p*-PhC), 135.7 (s, *o*-PhC) ppm. Die Signale der Sm-CH₂, α -CpC und *ipso*-PhC Atome sind trotz Langzeitmessung (5000 Scans) im ¹³C-NMR-Spektrum nicht zu beobachten.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 24.4 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 455 (s), 507 (s), 524 (s), 544 (s), 561 (s), 612 (s), 638 (s), 693 (s), 716 (s), 745 (s), 773 (s), 807 (s), 831 (s), 848 (s), 939 (w), 972 (w), 999 (m), 1034 (m), 1060 (s), 1106 (s), 1173 (s), 1235 (s), 1247 (m), 1306 (m), 1354 (m), 1364 (m), 1436 (m), 1451 (m), 1483 (w), 2849 (m), 2903 (s), 3057 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (21)



Gemäß AAV 1 wurden 341 mg [NdCl₃(dme)] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 496 mg CpTMPh₂PNHAd (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg LiCH₂SiMe₃ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. δ_P (Toluol/Et₂O) = -91.0 (br s) ppm. Blauer Feststoff.

Ausbeute: 328 mg (40%).

CHN-Analyse ($C_{42}H_{63}NPSi_2Nd$, MW: 813.34):

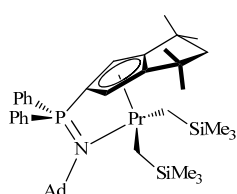
gefunden (berechnet): C: 60.70% (62.02%), H: 7.86% (7.81%), N: 1.88% (1.72%).

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -27.26$ (s, 6H, β -AdH), -24.05 (d, $^2J_{HH} = 10.2$ Hz, 1H, *endo*-HCH(CMe₂)₂), -13.41 (s, 6H, *endo*-MeCMe), -12.29 (d, $^2J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H, *exo*-HCH(CMe₂)₂), -7.52 (d, $^2J_{HH} = 11.9$ Hz, 3H, *endo*- δ -AdH), -6.47 (s, 3H, γ -AdH), -5.48 (s, 6H, *exo*-MeCMe), -4.93 (d, $^2J_{HH} = 10.2$ Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 4.30 (s, 18H, SiMe₃), 9.13 (s, 2H, *p*-PhH), 9.92 (s, 4H, *m*-PhH), 12.03 (br s, 2H, CpH), 15.40 (s, 4H, *o*-PhH), 30.19 (br s, 2H, Nd-HCH), 33.48 (br s, 2H, Nd-HCH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -92.0$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 427$ (s), 457 (s), 507 (s), 524 (s), 543 (s), 562 (s), 612 (s), 638 (s), 693 (s), 717 (s), 745 (s), 774 (s), 807 (s), 828 (s), 849 (s), 939 (w), 973 (w), 999 (w), 1035 (m), 1061 (s), 1107 (s), 1176 (s), 1236 (m), 1247 (w), 1306 (m), 1354 (w), 1364 (w), 1436 (m), 1451 (m), 1483 (w), 2850 (m), 2904 (s) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1-Cp^{TM}Ph_2PNAd\}Pr(CH_2SiMe_3)_2$] (22)

Gemäß AAV 1 wurden 337 mg [$PrCl_3(dme)$] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 496 mg $Cp^{TM}Ph_2PNHAd$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $LiCH_2SiMe_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_p(\text{Hexan}/Et_2O) = -64.9$ (s) ppm. Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 446 mg (55%).

CHN-Analyse ($C_{42}H_{63}NPSi_2Pr$, MW: 810.01):

gefunden (berechnet): C: 60.95% (62.28%), H: 7.89% (7.84%), N: 1.88% (1.73%).

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -52.96$ (s, 6H, β -AdH), -45.27 (br d, 1H, *endo*-HCH(CMe₂)₂), -23.81 (d, $^2J_{HH} = 10.0$ Hz, 1H, *exo*-HCH(CMe₂)₂), -21.50 (s, 6H, *endo*-MeCMe), -14.90 (d, $^2J_{HH} = 10.5$ Hz, 3H, *endo*- δ -AdH), -14.21 (s, 3H, γ -AdH), -11.93 (s, 6H, *exo*-MeCMe), -10.72 (d, $^2J_{HH} = 10.5$ Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 6.08 (s, 18H, SiMe₃), 10.65 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H, *p*-PhH), 12.08 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, *m*-PhH), 20.73 (br s, 4H, *o*-PhH), 30.03 (s, 2H, CpH), 93.03 (br s, 2H, Pr-HCH), 99.51 (br s, 2H, Pr-HCH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -66.0$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 426$ (s), 457 (s), 507 (s), 524 (s), 544 (m), 562 (m), 611 (s), 638 (s), 693 (s), 716 (s), 745 (s), 774 (m), 806 (s), 827 (s), 849 (s), 939 (w), 1000 (w), 1035 (m), 1061 (s), 1107 (s), 1177 (s), 1237 (m), 1306 (w), 1364 (w), 1436 (m), 1451 (w), 2851 (m), 2905 (m) cm^{-1} .

Versuch zur Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1-Cp^{TM}Ph_2PNAd\}La(CH_2SiMe_3)_2$]

A) Gemäß AAV 2 wurden 279 mg [$LaBr_3(dme)_2$] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 248 mg $Cp^{TM}Ph_2PNHAd$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $LiCH_2SiMe_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Nach der Zugabe wurde die Lösung rötlich braun, jedoch war kein Feststoff entstanden. $\delta_p(\text{Toluol}/Et_2O) = 4.4$ (s, 54%), 5.1 (s, 46%) ppm. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Feststoff in 10 mL Hexan suspendiert, über Celite® filtriert und das Lösungsmittel erneut im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff ist schwer löslich in Benzol und mäßig löslich in Toluol.

¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*₈): nicht interpretierbar.

³¹P-NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 3.7$ (br s) ppm.

B) Gemäß AAV 2 wurden 159 mg [LaCl₃(dme)_{0.8}] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 248 mg CpTMPh₂PNHAd (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg LiCH₂SiMe₃ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Nach der Zugabe wurde die Lösung braun, jedoch war ein Feststoff entstanden. δ_p (Toluol/Et₂O) = 2.2 (s, 15%), 4.0 (s, 30%), 5.1-7.7 (br m, 55%) ppm. Eine Trennung der Verbindungen durch Kristallisation gelang nicht.

Versuch zur Darstellung von [(η^5 : η^1 -CpTMPh₂PNAd)La{CH(SiMe₃)₂}₂]

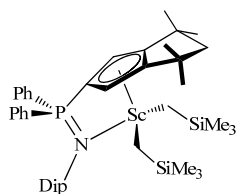
Gemäß AAV 2 wurden 279 mg [LaBr₃(dme)₂]₂ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 248 mg CpTMPh₂PNHAd (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 256 mg LiCH(SiMe₃)₂ (1.54 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Beim Trocknen im Feinvakuum nach der Filtration fällt ein weißer Feststoff aus, daraufhin wurde die Reaktionslösung mit 10 mL Hexan versetzt und erneut über Celite® filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): nicht interpretierbar; Unter anderem ist ein Signal unter 0 ppm zu beobachten.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.2$ (br s, 53%), 5.4 (s, 47%) ppm.

7.7.4 Darstellung der CpTMPh₂PNDip-Alkylkomplexe

Darstellung von [{ η^5 : η^1 -CpTMPh₂PNDip}Sc(CH₂SiMe₃)₂] (23)



Gemäß AAV 1 wurden 184 mg [ScCl₃(thf)₃] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 261 mg HCpTMPh₂PNDip (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg LiCH₂SiMe₃ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. δ_p (Hexan/Et₂O) = 9.5 (s) ppm. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 132 mg (36%).

CHN-Analyse (C₄₄H₆₅NPScSi₂, MW: 740.09):

gefunden (berechnet): C: 70.33% (71.41%), H: 8.56% (8.85%), N: 2.07% (1.89%).

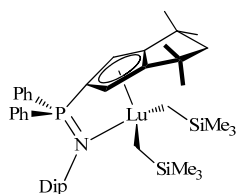
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.07$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 2H, Sc-HCH), 0.38 (s, 18H, SiMe₃), 0.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, MeCHMe), 0.50 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 2H, Sc-HCH), 1.34 (s, 6H, MeCMe), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, MeCHMe), 1.73 (s, 6H, MeCMe), 2.05 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1H, HCH(CMe₂)₂), 2.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1H, HCH(CMe₂)₂), 3.58 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, MeCHMe), 6.52 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz, 2H, CpH), 6.92-7.00 (m, 6H, *p*-/*m*-PhH), 7.01-7.07 (m, 3H, *p*-/*m*-DipH), 7.48-7.55 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.1$ (s, SiMe₃), 23.7 (br s, Me₂CH), 26.3 (br s, Me₂CH), 28.9 (s, Me₂CH), 31.9 (s, MeCMe), 32.6 (MeCMe), 40.4 (s, MeCMe), 45.2 (br s, Sc-CH₂), 62.6 (s, CH₂(CMe₂)₂), 94.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 112.6$ Hz, α -CpC), 107.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, β -CpC), 124.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, *m*-DipC), 125.3 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, *p*-DipC), 128.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.6$ Hz, *ipso*-PhC), 128.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, *p*-PhC), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *m*-PhC), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, *o*-PhC), 140.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, *ipso*-DipC), 145.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, *o*-DipC), 151.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, γ -CpC) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.9$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 417 (s), 488 (s), 500 (s), 515 (s), 536 (s), 562 (s), 600 (s), 636 (s), 668 (s), 693 (s), 715 (s), 745 (s), 783 (s), 813 (s), 847 (s), 977 (s), 1059 (s), 1107 (s), 1182 (s), 1237 (s), 1250 (s), 1313 (s), 1364 (m), 1382 (m), 1433 (s), 1459 (s), 1484 (w), 1589 (w), 2864 (s), 2951 (br s), 3055 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNDip}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (24)¹⁶



In 0.2 mL C_6D_6 wurden 18.924 mg $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (32.58 μmol , 1.00 eq) gelöst. Eine Lösung von 17.027 mg $\text{HCp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNDip}$ (32.64 μmol , 1.00 eq) in 0.2 mL C_6D_6 wurde langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt, das Reaktionsgefäß mit 0.2 mL C_6D_6 gespült und anschließend spektroskopisch untersucht. Einkristalle¹⁶ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C erhalten.

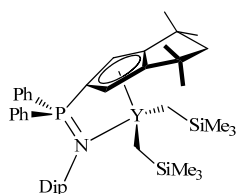
CHN-Analyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{LuNPSi}_2$, MW: 870.13).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -0.56 (br s, 2H, Lu-HCH), -0.30 (br s, 2H, Lu-HCH), 0.37 (s, 18H, SiMe_3), 0.38 (d, 6H, Me_2CH überlagert mit SiMe_3), 1.29 (s, 6H, MeCMe), 1.35 (br s, 6H, Me_2CH), 1.68 (s, 6H, MeCMe), 2.01 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 2.36 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 3.51 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, Me_2CH), 6.47 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, 2H, CpH), $6.92\text{--}7.04$ (m, 9H, *p*-/*m*-PhH, *p*-/*m*-DipH), $7.48\text{--}7.54$ (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

^{13}C -NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): δ = 4.6 (s, SiMe_3), 22.7 (br s, Me_2CH), 24.1 (br s, Me_2CH), 29.0 (s, Me_2CH), 32.3 (s, MeCMe), 32.5 (s, MeCMe), 40.2 (s, MeCMe), 43.0 (s, Lu-CH₂), 62.6 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 93.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 113.3$ Hz, $\alpha\text{-CpC}$), 107.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, $\beta\text{-CpC}$), 124.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, *m*-DipC), 125.3 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, *p*-DipC), 128.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.0$ Hz, *ipso*-PhC), 128.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, *p*-PhC), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, *m*-PhC), 132.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, *o*-PhC), 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, *ipso*-DipC), 145.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, *o*-DipC), 150.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, $\gamma\text{-CpC}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 9.3 (s) ppm.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNDip}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (25)²



Gemäß AAV 1 wurden 375 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 522 mg $\text{HCp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNDip}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. Farbloser Feststoff. Einkristalle² wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30°C erhalten.

Ausbeute: 250 mg (32%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{YNPSi}_2\text{Y}$, MW: 783.04). Die Verbindung ist für eine zufriedenstellende CHN-Analyse thermisch zu instabil.

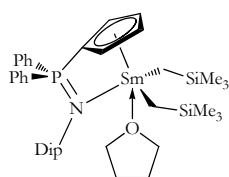
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -0.31 (br d, $^2J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2H, Y-HCH), -0.09 (br d, $^2J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, Y-HCH), 0.39 (s, 18H, SiMe_3), 0.45 (s, 6H, MeCHMe), 1.29 (s, 6H, MeCMe), 1.35 (s, 6H, MeCHMe), 1.68 (s, 6H, MeCMe), 2.03 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 2.36 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 3.47 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, MeCHMe), 6.49 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, 2H, CpH), $6.96\text{--}7.02$ (br m, 9H, *p*-/*m*-PhH, *p*-/*m*-DipH), $7.50\text{--}7.57$ (br m, 4H, *o*-PhH) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.4 (s, SiMe₃), 22.7 (br s, Me₂CH), 26.9 (br s, Me₂CH), 29.0 (s, Me₂CH), 31.9 (s, MeCMe), 32.2 (MeCMe), 37.1 (d, ²J_{CY} = 42.3 Hz, Y-CH₂), 40.1 (s, CMe₂), 62.6 (s, CH₂(CMe₂)₂), 94.2 (d, ¹J_{CP} = 114.1 Hz, α -CpC), 107.0 (d, ²J_{CP} = 12.9 Hz, β -CpC), 124.7 (d, ⁴J_{CP} = 3.5 Hz, *m*-DipC), 125.1 (d, ⁵J_{CP} = 3.9 Hz, *p*-DipC), 128.7 (d, ⁴J_{CP} = 12.0 Hz, *p*-PhC), 130.8 (d, ¹J_{CP} = 97.5 Hz, *ipso*-PhC), 132.6 (d, ³J_{CP} = 2.7 Hz, *m*-PhC), 133.3 (d, ²J_{CP} = 9.8 Hz, *o*-PhC), 140.4 (d, ²J_{CP} = 10.5 Hz, *ipso*-DipC), 145.4 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, *o*-DipC), 150.2 (d, ³J_{CP} = 13.8 Hz, γ -CpC) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 9.1 (s) ppm.

7.7.5 Darstellung der Cp^HPh₂PNDip-Alkylkomplexe

Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^H\text{Ph}_2\text{PNDip}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})\}$] (26)



Gemäß AAV 1 wurden 200 mg [SmCl₃(thf)₂] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 213 mg Cp^HPh₂PNHDip (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg LiCH₂SiMe₃ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_P(\text{Hexan}/\text{Et}_2\text{O}) = 19.0$ (s) ppm. Gelber Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 110 mg (29%).

CHN-Analyse (C₄₁H₆₁NOPSi₂Sm, MW: 821.43):

gefunden (berechnet): C: 56.94% (59.95%), H: 6.74% (7.49%), N: 2.12% (1.71%).

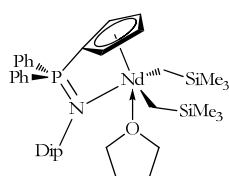
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 (br s, 12H, CHMe₂), 0.27 (br s, 4H, thf), 0.61 (s, 18H, SiMe₃), 1.89 (br s, 2H, CpH), 2.16 (br s, 4H, thf), 2.95 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, MeCHMe), 5.85 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *m*-DipH), 6.07 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, *p*-DipH), 7.33-7.38 (m, 2H, *p*-PhH), 7.44-7.49 (m, 4H, *m*-PhH), 9.18-9.24 (m, 4H, *o*-PhH), 9.80 (br s, 2H, CpH) ppm. Die Zuordnung der Signale war aufgrund des paramagnetischen Verhaltens des Samarium-Kerns und der damit verbundenen Signalverbreiterung nur bedingt durch 2D-NMR-Experimente möglich und kann daher nicht genau belegt werden. Das Signal der Sm-CH₂-Wasserstoffatome konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 18.1 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 443 (s), 477 (s), 518 (s), 548 (s), 601 (s), 618 (m), 651 (s), 667 (s), 694 (s), 717 (s), 744 (s), 776 (s), 809 (s), 849 (s), 990 (m), 1017 (m), 1039 (s), 1108 (s), 1201 (s), 1234 (s), 1248 (m), 1315 (m), 1358 (m), 1381 (s), 1431 (s), 1459 (m), 1484 (s), 1589 (s), 2814 (w), 2864 (m), 2945 (br m), 3055 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^H\text{Ph}_2\text{PNDip}\}\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})\}$] (27)



Gemäß AAV 1 wurden 197 mg [NdCl₃(thf)₂] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 213 mg Cp^HPh₂PNHDip (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg LiCH₂SiMe₃ (1.50 mmol, 3.00 eq) umgesetzt. $\delta_P(\text{Hexan}/\text{Et}_2\text{O}) = -64.0$ ppm. Grüner Feststoff. Einkristalle¹⁶ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 116 mg (28%).

CHN-Analyse (C₄₁H₆₁NOPSi₂Nd, MW: 815.31):

gefunden (berechnet): C: 57.61% (60.40%), H: 6.95% (7.54%), N: 2.22% (1.72%).

¹H-NMR (500.2 MHz, C₆D₆): δ = -20.91 (br s, 2H, CpH), -6.74 (br s, 2H, CpH), -4.26 (br s, 4H, thf), -1.79 (br s, 6H, MeCHMe), -1.61 (br s, 4H, thf), 1.36 (br s, 6H, MeCHMe), 2.45 (s, 18H, SiMe₃), 3.68 (br s, 1H, *p*-DipH), 4.46 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, *m*-DipH), 8.33 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, *p*-PhH), 8.92 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 4H, *m*-PhH), 14.83 (br s, 4H, *o*-PhH) ppm. Die Zuordnung der Signale war aufgrund des paramagnetischen Verhaltens des Neodym-Kerns und der damit verbundenen Signalverbreiterung nur bedingt durch 2D-NMR-Experimente möglich und kann daher nicht genau belegt werden. Das Signal der Nd-CH₂-Wasserstoffatome konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -62.8 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 440 (s), 477 (s), 518 (s), 547 (s), 600 (s), 618 (s), 650 (s), 667 (s), 694 (s), 717 (s), 744 (s), 775 (s), 833 (s), 849 (s), 991 (s), 1017 (m), 1039 (s), 1107 (s), 1202 (s), 1234 (s), 1248 (s), 1315 (m), 1358 (m), 1380 (m), 1431 (s), 1459 (m), 1484 (w), 1589 (w), 2812 (m), 2863 (m), 2947 (br m), 3055 (w) cm⁻¹.

7.7.6 Versuche zur Darstellung von CpPN-Methylkomplexen

Versuche zur Darstellung von [$\{\eta^5\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_3)_2$]

A) Gemäß AAV wurden 95 mg [YCl₃(dme)₂] (0.25 mmol, 1.00 eq) und 83 mg Cp[#]Me₂PNHAd (0.25 mmol, 1.00 eq) mit 0.5 mL MeLi (1.61 M in Et₂O, 0.81 mmol, 3.22 eq) in 7 mL Diethylether umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Et}_2\text{O})$ = kein Signal. Nachdem das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt wurde, wurden 10 mL Hexan zugegeben. $\delta_{\text{P}}(\text{Hexan})$ = 8.3 (s) ppm, jedoch war der Peak aufgrund zu geringer Löslichkeit der Substanz kaum von der Grundlinie zu unterscheiden. Es wurden je 10 mL Hexan und Toluol hinzugegeben und über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde getrocknet und anschließend in 5 mL Hexan und 2 mL Toluol gelöst. Auch nach 24 h bei -85 °C fiel nichts aus der Lösung aus. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der isolierte Feststoff in C₆D₆ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): mehrere kleine Signale bei δ = 1.7 (s), 3.1 (s), 5.5 (s), 6.4 (s), 12.8 (s) ppm; Hauptsignal bei δ = 7.7 (s) ppm.

B) Gemäß AAV wurden 189 mg [YCl₃(dme)₂] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg Cp[#]Me₂PNHAd (0.50 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Diethylether und 5 mL Dimethoxyethan mit 0.95 mL MeLi (1.61 M in Et₂O, 1.53 mmol, 3.06 eq) in 12 mL Diethylether umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{DME}/\text{Et}_2\text{O})$ = kein Signal. Der Diethylether wurde im Feinvakuum entfernt und dann dieses Reaktionsgemisch mit 5 mL Benzol versetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{DME}/\text{Benzol})$ = mehrere Signale von -0.4 bis 8 ppm. Das Gemisch wurde über Celite® filtriert und der Rückstand mit 3 mL Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde getrocknet und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.5 (s, 34%), 4.4 (s, 24%), 5.1 (s, 14%), 6.8 (s, 14%), 7.8 (s, 14%) ppm.

C) Gemäß AAV wurden 188 mg [YCl₃(dme)₂] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 171 mg Cp[#]Me₂PNHAd (0.52 mmol, 1.03 eq) mit 1.0 mL MeLi (1.61 M in Et₂O, 1.62 mmol, 3.24 eq) in 12 mL Diethylether umgesetzt. Nach 20 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und mit 10 mL Toluol aufgefüllt. $\delta_{\text{P}}(\text{Toluol})$ = kein Signal. Es wurden 5 mL Hexan zugegeben. $\delta_{\text{P}}(\text{Toluol}/\text{Hexan})$ = kein Signal.

Eine Lösung von 109 mg $\text{OP}(t\text{Bu})_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Diethylether wurde dem Reaktionsgemisch hinzugefügt und dieses 30 min bei 0 °C gerührt. Der Ether wurde im Feinvakuum entfernt, die Suspension über Celite® filtriert, das Filtrat getrocknet und anschließend in 4 mL Hexan aufgenommen. Nach 12 h bei –30 °C fiel ein Feststoff aus der Lösung aus. Dieser wurde filtriert, getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): Hauptsignal bei $\delta = 15.3$ (freier Ligand) ppm. Weitere Signale bei $\delta = -0.2$ (s), 7.0 (s), 62–65 (br m, Phosphinoxid-Derivate) ppm.

D) In 10 mL Diethylether wurden 189 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 109 mg $\text{OP}(t\text{Bu})_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) suspendiert und auf 0 °C gebracht. Es wurde langsam eine Lösung von 167 mg $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Diethylether zugegeben. Anschließend wurde langsam eine Lösung von 0.95 mL MeLi (1.61 M in Et_2O , 1.53 mmol, 3.06 eq) in 12 mL Diethylether hinzuge tropft. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wurde der Diethylether im Feinvakuum entfernt und der Feststoff in 10 mL Benzol aufgenommen. $\delta_{\text{P}}(\text{Benzol}) =$ Hauptsignal bei 1.6 ppm. Das Gemisch wurde über Celite® filtriert und der Rückstand mit 3 mL Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde getrocknet, in 4 mL Hexan aufgenommen und 12 h bei –30 °C auskristallisiert, filtriert und getrocknet. Der farblose, amorphe Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): mehrere Signale $\delta = -1.4$ bis 7 und 64 bis 74 ppm.

Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_3)_2]$

Nach AAV: 184 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 165 mg $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Et_2O und 10 mL Hexan suspendiert und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 7.3 mL MeLi (0.21 M in Et_2O , 1.50 mmol, 1.00 eq) langsam hinzuge tropft und für 1 h bei 0 °C gerührt. Dabei fiel nach einiger Zeit LiCl als feiner, weißer Feststoff aus. Es wurde über Celite® filtriert und mit 10 mL Toluol gewaschen. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt bei –35 °C aus 4 mL Hexan umkristallisiert. Die Lösung wurde bei 0 °C abdekantiert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Der weiße Feststoff ist mäßig löslich in Hexan und Et_2O , aber gut löslich in Benzol und Toluol.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.18$ (s, 6H, $\text{Sc}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz, 6H, Me_2P), 1.55 (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.83 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.96 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.06 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), 2.20 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$). In dem ^1H -NMR-Spektrum sind neben den Produktsignalen zudem Signale von Nebenprodukten erkennbar. Dies führt dazu, dass die Anzahl der Protonen der Methylgruppen am Scandium nicht mit der erwarteten Anzahl von 6H übereinstimmt.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.4$ (8%), 9.7 (62%), 10.9 (30%) ppm.

Eine Reinigung der Verbindung war aufgrund der geringen thermischen Stabilität nicht möglich.

7.8 Darstellung der NPN-Alkylkomplexe

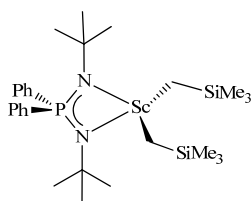
Allgemeine Darstellung der Alkylkomplexe (AAV 3 und 4)

AAV 3) $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (1.00 eq) wurde in Hexan ($c = 0.07 \text{ mol/L}$) gelöst. Eine Lösung von $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (1.00 eq) in Et_2O ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) wurde langsam bei 0°C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei 0°C 2.5 h gerührt.

AAV 4) In Hexan ($c = 0.05 \text{ mol/L}$) wurde $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_n]$ (1.00 eq) suspendiert. Es wurde langsam bei 0°C eine Lösung von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 eq) in Hexan ($c = 0.15 \text{ mol/L}$) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei 0°C wurde langsam eine Lösung von $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (1.00 eq) in Et_2O ($c = 0.025 \text{ mol/L}$) zugetropft. Nach 2.5 h Rühren wurde das Gemisch auf die Hälfte eingeeengt, mit 10 mL Pentan versetzt und über Celite® filtriert.

Die Aufarbeitung wurde unterschiedlich vorgenommen und wird für die jeweilige Verbindung erläutert. Die Feststoffe sind mäßig löslich in Hexan, aber löslich in Benzol, Toluol und THF.

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1-t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)



A) Gemäß AAV 3 wurden 225 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 164 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) umgesetzt.

B) Gemäß AAV 4 wurden 186 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 140 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.49 mmol, 2.98 eq) und mit 163 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.49 mmol, 0.99 eq) umgesetzt.

Aufarbeitung A+B: Die Lösung wurde im Feinvakuum auf ca. 2 mL eingeeengt, über Nacht bei -30°C auskristallisiert, der Überstand in der Kälte abdekantiert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Es resultierte ein farbloser, pulverartiger Feststoff.

Ausbeute: A) 219 mg (80%), B) 190 mg (70%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{PScSi}_2$, MW: 546.81):

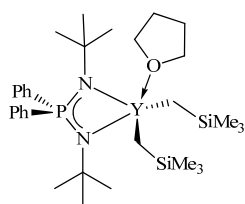
gefunden (berechnet): C: 60.49% (61.50%), H: 9.01% (9.22%), N: 5.14% (5.12%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, 4H, $\text{Sc}-\text{CH}_2$), 0.45 (s, 18H, SiMe_3), 1.11 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.2 \text{ Hz}$, 18H, $t\text{BuH}$), $7.05\text{--}7.08$ (m, 6H, m -/ p -PhH), $7.84\text{--}7.91$ (m, 4H, o -PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.2$ (s, SiMe_3), 34.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.1 \text{ Hz}$, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 39.7 (br s, $\text{Sc}-\text{CH}_2$), 54.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.6 \text{ Hz}$, $t\text{BuC}_{\text{q}}$), 128.5 (d, überlagert mit dem Signal von C_6D_6 , p -PhC), 131.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9 \text{ Hz}$, m -PhC), 133.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.1 \text{ Hz}$, $ipso$ -PhC), 133.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5 \text{ Hz}$, o -PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.2$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 432$ (s), 532 (s), 553 (s), 607 (s), 618 (s), 678 (s), 698 (s), 718 (s), 743 (s), 772 (s), 834 (s), 1027 (s), 1089 (s), 1109 (s), 1195 (s), 1217 (s), 1237 (m), 1251 (m), 1311 (w), 1360 (s), 1387 (m), 1436 (m), 1465 (w), 1483 (w), 2801 (w), 2859 (m), 2894 (m), 2945 (s), 3055 (w), 3076 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})] \text{ (29)}$ 

Gemäß AAV 3 wurden 283 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 164 mg $t\text{BuNHPH}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) umgesetzt. Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum komplett entfernt. Der farblose Rückstand wurde mit 3 mL Hexan versetzt, bei -30°C über Nacht auskristallisiert und die Lösung in der Kälte abdekantiert. Anschließend wurde der Feststoff mit 5 mL kaltem Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 97 mg (29%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{OPSi}_2\text{Y}$, MW: 662.87):

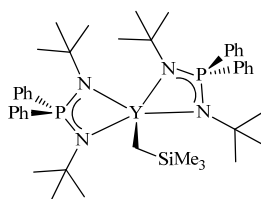
gefunden (berechnet): C: 53.68% (57.98%), H: 8.36% (8.82%), N: 4.34% (4.23%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.26$ (d, $^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz, 4H, Y-CH_2), 0.45 (s, 18H, SiMe_3), 1.12 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz, 18H, $t\text{BuH}$), 1.32-1.36 (br m, 4H, thf-CH_2), 3.90-3.95 (br m, 4H, thf-OCH_2), 7.10-7.23 (m, 6H, $m\text{-}/p\text{-PhH}$), 8.12-8.19 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (1k, 75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.1$ (s, SiMe_3), 25.2 (s, thf-CH_2), 32.4 (d, $^1J_{\text{CY}} = 38.7$ Hz, Y-CH_2), 34.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 52.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz, $t\text{BuC}_{\text{q}}$), 70.2 (s, thf-OCH_2), 128.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, $p\text{-PhC}$), 130.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $m\text{-PhC}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $o\text{-PhC}$), 137.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.9$ Hz, $ipso\text{-PhC}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.1$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 497$ (s), 530 (s), 597 (s), 672 (s), 698 (s), 712 (s), 743 (s), 762 (s), 833 (s), 1020 (s), 1094 (s), 1193 (s), 1234 (s), 1248 (s), 1312 (w), 1359 (s), 1387 (m), 1436 (s), 1462 (w), 1482 (w), 2898 (m), 2943 (s), 3055 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] \text{ (30)}$ 

A) Gemäß AAV 3 wurden 283 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 328 mg $t\text{BuNHPH}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (1.00 mmol, 2.00 eq) umgesetzt.

B) Gemäß AAV 4 wurden 206 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) und mit 328 mg $t\text{BuNHPH}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (1.00 mmol, 2.00 eq) umgesetzt.

Aufarbeitung A+B: Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der farblose Rückstand in 3 mL Hexan gelöst, bei -30°C über Nacht auskristallisiert und die Lösung in der Kälte abdekantiert. Der Rückstand wurde mit 5 mL kaltem Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Mikrokristalliner, farbloser Feststoff. Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Pentan-Lösung bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: A) 379 mg (91%), B) 353 mg (85%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{P}_2\text{SiY}$, MW: 830.97):

gefunden (berechnet): C: 63.33% (63.60%), H: 8.79% (8.13%), N: 6.61% (6.74%).

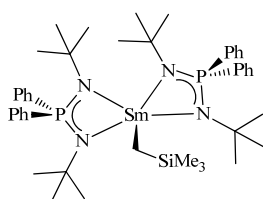
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.19$ (d, $^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz, 2H, Y-CH_2), 0.58 (s, 9H, SiMe_3), 1.30 (s, 36H, $t\text{BuH}$), 7.14-7.24 (m, 12H, $m\text{-}/p\text{-PhH}$), 8.21-8.28 (m, 8H, $o\text{-PhH}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 5.7 (s, SiMe_3), 29.6 (d, $^1J_{\text{CY}} = 40.4$ Hz, Y- CH_2), 35.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, $t\text{-BuCMe}$), 53.2 (s, $t\text{-BuCq}$), 128.3 (d, von C_6D_6 Überlagert, $p\text{-PhC}$), 130.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $m\text{-PhC}$), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $o\text{-PhC}$), 137.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.5$ Hz, $ipso\text{-PhC}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 19.5 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 467 (s), 531 (s), 595 (s), 671 (s), 697 (s), 711 (s), 744 (s), 833 (s), 863 (s), 1026 (s), 1086 (s), 1192 (s), 1226 (m), 1260 (m), 1311 (w), 1359 (m), 1387 (m), 1435 (m), 1462 (w), 1482 (w), 2860 (m), 2955 (m), 3053 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{-BuNPh}_2\text{PN}t\text{-Bu}\}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (**31**)



Gemäß AAV 4 wurden 200 mg $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) und mit 328 mg $t\text{-BuNHPH}_2\text{PN}t\text{-Bu}$ (1.00 mmol, 2.00 eq) umgesetzt. Da sich der *Tris*(Alkyl)-Komplex immer dunkler färbte wurde der Ligand bereits nach 1 h Rühren hinzugegeben. Aufarbeitung:

Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit 3 mL kaltem Pentan gewaschen. Gelber Feststoff. Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Pentan-Lösung bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 186 mg (42%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{P}_2\text{SiSm}$, MW: 892.42):

gefunden (berechnet): C: 58.73% (59.22%), H: 7.67% (7.57%), N: 6.02% (6.28%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -2.68 (s, 36H, $t\text{-BuH}$), 1.53 (s, 9H, SiMe_3), 8.02 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, $p\text{-PhH}$), 8.27 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, $m\text{-PhH}$), 11.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 8H, $o\text{-PhH}$), 15.98 (br s, 2H, Sm-CH_2) ppm.

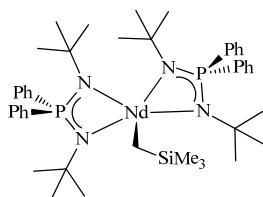
Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 72.4 (br s) ppm.

Neben dem Produkt ist wenig (<10%) Li-NPN in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zu sehen. Eine genauere Angabe ist aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von **31** nicht möglich.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 466 (m), 530 (s), 594 (s), 669 (s), 697 (s), 711 (s), 743 (s), 831 (s), 859 (s), 953 (w), 1027 (s), 1092 (s), 1194 (s), 1261 (s), 1310 (s), 1359 (s), 1386 (s), 1434 (s), 1461 (s), 1481 (s), 2860 (s), 2900 (s), 2954 (s), 3053 (s) cm^{-1} .

Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{-BuNPh}_2\text{PN}t\text{-Bu}\}_2\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (**32**)



Gemäß AAV 4 wurden 197 mg $[\text{NdCl}_3(\text{thf})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) mit 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) und mit 328 mg $t\text{-BuNHPH}_2\text{PN}t\text{-Bu}$ (1.00 mmol, 2.00 eq) umgesetzt. Wie bei **31** wurde auch hier der Ligand nach 1 h Rühren hinzugegeben. Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit 3 mL kaltem Pentan gewaschen. Blauer Feststoff. Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Pentan-Lösung bei -30°C erhalten werden.

CHN-Analyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{NdP}_2\text{Si}$, MW: 886.30):

gefunden (berechnet): C: 61.30% (59.63%), H: 8.20% (7.62%), N: 6.72% (6.32%).

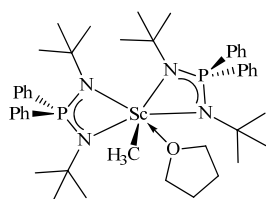
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.19$ (br s, 36H, $t\text{BuH}$), -4.34 (s, 9H, SiMe_3), 9.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, $p\text{-PhH}$), 10.59 (m, 8H, $m\text{-PhH}$), 19.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 8H, $o\text{-PhH}$) ppm. Das Signal der Nd- CH_2 -Wasserstoffatome konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -133.8$ (br s) ppm.

Neben dem Produkt ist Li-NPN (<50%) in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zu sehen. Eine genauere Angabe ist aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von **32** nicht möglich.

Darstellung von [$\{\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{Sc}(\text{CH}_3)(\text{thf})$] (**33**)



In 15 mL Et_2O wurden 184 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 328 mg $t\text{BuNHPH}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (1.00 mmol, 2.00 eq) gelöst und auf 0°C gebracht. Es wurden langsam 0.94 mL MeLi (1.6 M in Et_2O , 1.50 mmol, 3.00 eq) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 0°C wurde das Gemisch über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde getrocknet und mit 3 mL Pentan gewaschen. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 233 mg (59%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{45}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{OP}_2\text{Sc}$, MW: 786.94):

gefunden (berechnet): C: 62.96% (68.68%), H: 7.98% (8.58%), N: 6.75% (7.12%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.61$ (s, 3H, Sc-CH_3), 1.37 (s, 40H, $t\text{BuH}$ + thf-CH_2), $3.54\text{--}3.59$ (s, 4H, thf-OCH_2), $7.15\text{--}7.19$ (m, 12H, $m\text{-}/p\text{-PhH}$), $8.26\text{--}8.34$ (m, 8H, $o\text{-PhH}$) ppm.

^{13}C -NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.8$ (s, Sc-CH_3), 25.7 (s, thf-CH_2), 35.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 53.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz, $t\text{BuC}_q$), 68.0 (s, thf-OCH_2), 127.9 (d, überlagert von C_6D_6 Signale, $p\text{-PhC}$), 130.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $m\text{-PhC}$), 134.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $o\text{-PhC}$), 137.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.4$ Hz, $ipso\text{-PhC}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.6$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 407$ (s), 433 (s), 466 (s), 531 (s), 598 (s), 619 (w), 672 (s), 697 (s), 712 (s), 744 (s), 759 (s), 833 (s), 914 (w), 998 (m), 1027 (m), 1084 (s), 1192 (s), 1219 (m), 1310 (w), 1357 (m), 1386 (m), 1434 (m), 1459 (w), 1481 (w), 2952 (m), 3053 (w) cm^{-1} .

7.9 Darstellung der CpPN-Phenyl- und Benzylkomplexe

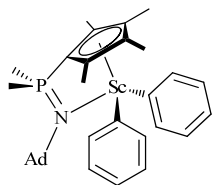
7.9.1 Darstellung der $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}$ -Phenylkomplexe

Allgemeine Darstellung der Phenylkomplexe (AAV 5):

Es wurden $[\text{LnCl}_3(\text{dme}/\text{thf})_n]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 331 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) in 6 mL Et_2O und 20 mL Toluol suspendiert und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden 1.50 mL Phenyllithium (2 M in Bu_2O , 3.00 mmol, 3.00 eq) langsam hinzugegeben, wobei das LnCl_3 abreagierte und sich LiCl als feiner, weißer Niederschlag bildete. Anschließend wurde die hellgelbe Suspension auf 0°C erwärmt und für 2 h gerührt. Es wurde über Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und anschließend getrocknet. Der Feststoff wurde über Nacht bei -35°C aus 4 mL Et_2O umkristallisiert. Die Lösung wurde in der Kälte abdekantiert und der weiße Rückstand anschließend

im Feinvakuum getrocknet. Die Feststoffe sind schwerlöslich in Et₂O, mäßig löslich in Pentan und Hexan, aber gut löslich in Benzol und Toluol und zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{Ph})_2$] (34)



Gemäß AAV 5 aus 368 mg [ScCl₃(thf)₃]. Weißer Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 232 mg (44%).

CHN-Analyse (C₃₃H₄₃NPSc, MW: 529.63):

gefunden (berechnet): C: 71.61% (74.84%), H: 8.27% (8.18%), N: 2.73% (2.64%).

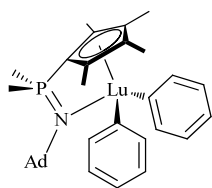
¹H-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*₈, –10 °C): δ = 1.17 (d, ²J_{HP} = 12.6 Hz, 6H, Me₂P), 1.39 (br s, 6H, δ -AdH), 1.73 (s, 3H, γ -AdH), 1.79 (s, 6H, β -AdH), 1.91 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 1.96 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 7.25 (tt, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, *p*-PhH), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, *m*-PhH), 7.25 (br dd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 4H, *o*-PhH) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, Toluol-*d*₈, –10 °C): δ = 11.7 (s, γ -Cp[#]Me), 14.4 (s, β -Cp[#]Me), 20.7 (d, ¹J_{CP} = 55.0 Hz, Me₂P), 30.0 (s, δ -AdC), 36.1 (s, γ -AdC), 46.7 (d, ³J_{CP} = 8.2 Hz, β -AdC), 55.4 (s, ²J_{CP} = 6.4 Hz, α -AdC), 84.4 (d, ¹J_{CP} = 113.6 Hz, α -Cp[#]C), 124.4 (d, ²J_{CP} = 12.8 Hz, β -Cp[#]C), 126.0 (s, *p*-PhC), 126.2 (s, *m*-PhC), 127.0 (d, ³J_{CP} = 14.7 Hz, γ -Cp[#]C), 136.9 (s, *o*-PhC), 183.7 (s, *ipso*-PhC) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, Toluol-*d*₈, –10 °C): δ = 10.3 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 435 (s), 451 (m), 474 (s), 730 (m), 638 (m), 669 (m), 701 (s), 716 (m), 727 (m), 777 (w), 816 (w), 857 (m), 907 (m), 935 (m), 973 (w), 988 (w), 1033 (m), 1052 (w), 1099 (w), 1153 (s), 1290 (w), 1302 (m), 1356 (w), 1412 (w), 1445 (w), 2848 (m), 2901 (m), 2967 (w), 3035 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{Ph})_2$] (35)



Gemäß AAV 5 aus 461 mg [LuCl₃(dme)₂]. Weißer Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 373 mg (57%).

CHN-Analyse (C₃₃H₄₃LuNP, MW: 659.64):

gefunden (berechnet): C: 57.98% (60.09%), H: 6.70% (6.57%), N: 2.18% (2.12%).

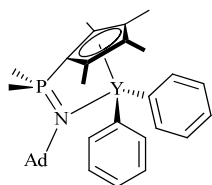
¹H-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*₈, –10 °C): δ = 1.12 (d, ²J_{HP} = 12.2 Hz, 6H, Me₂P), 1.34 (br s, 6H, δ -AdH), 1.65 (s, 6H, β -AdH), 1.71 (s, 3H, γ -AdH), 1.90 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 2.03 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 7.24 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, *p*-PhH), 7.44 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, *m*-PhH), 7.91 (br dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 4H, *o*-PhH) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, Toluol-*d*₈, –10 °C): δ = 11.4 (s, γ -Cp[#]Me), 14.1 (s, β -Cp[#]Me), 21.5 (d, ¹J_{CP} = 54.7 Hz, Me₂P), 30.2 (s, γ -AdC), 36.1 (s, δ -AdC), 47.1 (d, ³J_{CP} = 8.3 Hz, β -AdC), 54.7 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, α -AdC), 82.9 (d, ¹J_{CP} = 113.5 Hz, α -Cp[#]C), 122.7 (d, ²J_{CP} = 12.9 Hz, β -Cp[#]C), 124.7 (d, ³J_{CP} = 14.2 Hz, γ -Cp[#]C), 126.3 (s, *p*-PhC), 126.8 (s, *m*-PhC), 138.3 (s, *o*-PhC), 196.9 (s, *ipso*-PhC) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, Toluol-*d*₈, –10 °C): δ = 10.3 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 430 (s), 451 (m), 474 (m), 497 (m), 628 (s), 645 (m), 669 (m), 701 (s), 726 (m), 776 (w), 815 (w), 856 (s), 907 (m), 935 (m), 973 (w), 988 (w), 1034 (m), 1051 (m), 1099 (m), 1160 (s), 1227 (w), 1289 (w), 1302 (m), 1343 (w), 1355 (w), 1411 (w), 1447 (w), 2848 (m), 2902 (m), 2960 (w), 3036 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{Ph})_2$] (36)



Gemäß AAV 5 aus 376 mg [YCl₃(dme)₂]. Weißer Feststoff.

Ausbeute: 370 mg (65%).

CHN-Analyse (C₃₃H₄₃NPY, MW: 573.58):

gefunden (berechnet): C: 64.63% (69.10%), H: 7.99% (7.56%), N: 2.69% (2.44%).

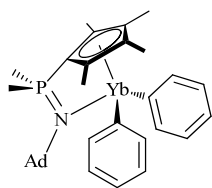
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.26 (d, ²J_{HP} = 12.4 Hz, 6H, Me₂P), 1.36 (br s, 6H, δ -AdH), 1.70 (br s, 6H, β -AdH), 1.75 (s, 3H, γ -AdH), 1.96 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 2.13 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 7.32 (br tt, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H, *p*-PhH), 8.05 (br t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, *m*-PhH), 7.94 (br d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 4H, *o*-PhH) ppm.

¹³C-NMR (1k, 75.5 MHz, C₆D₆): δ = 11.3 (s, γ -Cp[#]Me), 14.0 (s, β -Cp[#]Me), 22.0 (d, ¹J_{CP} = 54.8 Hz, Me₂P), 30.1 (s, δ -AdC), 36.2 (s, γ -AdC), 47.7 (d, ³J_{CP} = 8.5 Hz, β -AdC), 54.6 (d, ²J_{CP} = 7.1 Hz, α -AdC), 84.8 (d, ¹J_{CP} = 115.8 Hz, α -Cp[#]C), 122.9 (d, ²J_{CP} = 13.4 Hz, β -Cp[#]C), 124.7 (d, ³J_{CP} = 14.4 Hz, γ -Cp[#]C), 126.5 (s, *p*-PhC), 126.8 (s, *m*-PhC), 136.9 (s, *o*-PhC), 186.1 (d, ¹J_{CY} = 56.5 Hz, *ipso*-PhC) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, Toluol-*d*₈, -10 °C): δ = 8.9 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 426 (m), 451 (w), 474 (w), 495 (m), 535 (w), 622 (m), 644 (w), 667 (m), 702 (s), 723 (m), 736 (w), 774 (w), 813 (w), 853 (m), 907 (m), 934 (m), 973 (w), 987 (w), 1034 (m), 1098 (w), 1165 (m), 1225 (w), 1261 (w), 1289 (w), 1302 (w), 1343 (w), 1353 (w), 1410 (w), 1449 (w), 2846 (w), 2901 (m), 2958 (w), 3035 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Yb}(\text{Ph})_2$] (37)



Aus 496 mg [YbCl₃(thf)₃]. Gelber Feststoff.

Ausbeute: 358 mg (54%).

CHN-Analyse (C₃₃H₄₃NPYb, MW: 657.71):

gefunden (berechnet): C: 57.69% (60.26%), H: 6.33% (6.59%), N: 2.18% (2.13%).

¹H-NMR (500.2 MHz, C₆D₆): δ = -68.33 (s, 10H, β -Cp[#]Me + *o*-PhH), -34.39 (s, 6H, Me₂P), -22.22 (s, 4H, *m*-PhH), -15.62 (s, 2H, *p*-PhH), 33.27 (s, 3H, *exo*- δ -AdH), 43.26 (s, 3H, *endo*- δ -AdH), 43.58 (s, 3H, γ -AdC), 94.81 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 140.63 (s, 6H, β -AdH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -111.0 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 430 (m), 451 (w), 474 (m), 498 (m), 626 (m), 667 (m), 700 (s), 725 (m), 776 (w), 815 (w), 856 (s), 908 (m), 935 (m), 973 (w), 987 (w), 1034 (m), 1051 (m), 1099 (m), 1162 (s), 1262 (w), 1289 (w), 1303 (m), 1355 (w), 1411 (w), 1447 (w), 2848 (w), 2901 (m), 2959 (w), 3036 (w) cm⁻¹.

Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{Ph})_2]$

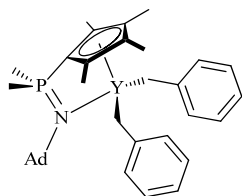
Aus 436 mg $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$. Die gelbe Suspension wurde auf 0 °C erwärmt und für 2 h gerührt. Dabei färbte sich die Lösung zunehmend dunkler. Die braun-grüne Reaktionslösung wurde über Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): nicht interpretierbar.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 19.9 (32%), 20.6 (31%), 21.0 (5%), 27.8 (15%), 29.5 (10%), 113.9 (7%) ppm.

7.9.2 Darstellung der CpPN-Benzylkomplexe**Allgemeine Darstellung der Yttrium-CpPN-Benzylkomplexe (AAV 6):**

361 mg $[\text{YI}_3(\text{thf})_{3.5}]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und der $\{\text{CpPN}\}\text{H}$ -Ligand (0.50 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 195 mg Benzylkalium (1.50 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Et_2O langsam hinzuge tropft und für 2 h bei 0 °C gerührt. Dabei fiel nach einiger Zeit KI als weißer Feststoff aus. Es wurde über Celite® filtriert, mit 10 mL Toluol gewaschen und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 10 mL Hexan suspendiert und anschließend zentrifugiert. Die Lösung wurde bei 0 °C abdekantiert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Die Feststoffe sind schlecht löslich in Hexan, aber gut löslich in Et_2O und Benzol.

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (38)

Gemäß AAV 6 aus 166 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$. Gelber Feststoff.

Ausbeute: 103 mg (34%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{NPY}$, MW: 601.63):

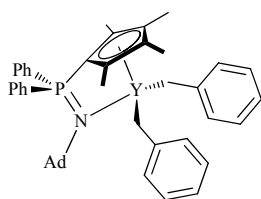
gefunden (berechnet): C: 63.73% (69.87%), H: 7.68% (7.87%), N: 2.55% (2.33%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.7 Hz, 6H, Me_2P), 1.23 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.1 Hz, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.41 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, $^2J_{\text{HY}}$ = 3.0 Hz, 2H, Y-HCH), 1.49 (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.78 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, $^2J_{\text{HY}}$ = 2.6 Hz, 2H, Y-HCH), 1.87 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 1.98 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 2.04 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 6.76 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 2H, *p*-PhH-Bn), 6.80 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 4H, *o*-PhH-Bn), 7.18 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 4H, *m*-PhH-Bn) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): δ = 11.2 (s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 13.9 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 21.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 55.4 Hz, Me_2P), 30.4 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 36.1 (s, $\delta\text{-AdC}$), 46.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.7 Hz, $\beta\text{-AdC}$), 49.5 (d, $^1J_{\text{CY}}$ = 32.5 Hz, Y- CH_2), 54.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.7 Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 85.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 115.7 Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 117.7 (s, *p*-PhC-Bn), 121.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.2 Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 123.4 (s, *o*/*m*-PhC-Bn), 123.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.3 Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 130.0 (s, *o*/*m*-PhC-Bn), 152.5 (s, *ipso*-PhC-Bn) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 8.7 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 433 (m), 464 (m), 476 (m), 494 (m), 512 (m), 536 (w), 569 (w), 620 (m), 646 (m), 666 (w), 695 (m), 724 (s), 774 (s), 794 (s), 813 (m), 853 (s), 898 (m), 935 (s), 974 (s), 1023 (m), 1037 (w), 1098 (m), 1161 (m), 1214 (m), 1261 (m), 1214 (w), 1261 (w), 1287 (w), 1302 (w), 1312 (w), 1353 (w), 1388 (w), 1415 (w), 1446 (w), 1484 (w), 1587 (m), 2847 (w), 2901 (m), 3000 (w), 2057 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$] (39)

Gemäß AAV 6 aus 361 mg $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNHAd}$. Gelber Feststoff.

Ausbeute: 134 mg (38%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{NPY}$, MW: 725.77):

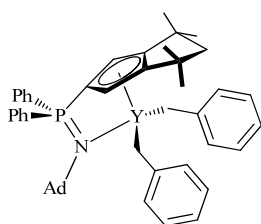
gefunden (berechnet): C: 69.17% (74.47%), H: 6.48% (7.08%), N: 1.98% (1.93%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.48 (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.53 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz, 2H, Y-HCH), 1.70 (br s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.71 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 1.86 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 1.89 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 2.4$ Hz, 2H, Y-HCH), 2.02 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 6.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, *p*-PhH-Bn), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *o*-PhH-Bn), 7.00-7.07 (m, 6H, *m*-/*p*-PhH), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, *m*-PhH-Bn), 7.60-7.66 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 11.5 (s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 13.7 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 30.5 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 36.2 (s, $\delta\text{-AdC}$), 46.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 50.9 (d, $^1J_{\text{CY}} = 34.1$ Hz, Y-CH₂), 55.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 118.0 (s, *p*-PhC-Bn), 123.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 123.9 (s, *o*-/*m*-PhC-Bn), 125.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 128.4 (d, von Restprotonengehalt von C_6D_6 überlagert, *p*-PhC), 129.9 (s, *o*-/*m*-PhC-Bn), 132.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *m*-PhC), 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, *o*-PhC), 134.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.6$ Hz, *ipso*-PhC), 152.6 (s, *ipso*-PhC-Bn) ppm. Das Signal des $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$ Kohlenstoffatoms konnte im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht beobachtet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 8.0 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 433 (m), 451 (m), 463 (m), 494 (s), 513 (m), 521 (m), 538 (m), 574 (m), 624 (m), 644 (m), 695 (w), 713 (s), 738 (s), 772 (m), 791 (m), 815 (s), 842 (m), 893 (m), 935 (m), 1042 (w), 1098 (m), 1175 (m), 1210 (m), 1259 (w), 1297 (w), 1351 (w), 1389 (w), 1436 (w), 1483 (w), 1585 (w), 2849 (w), 2902 (m), 3001 (w), 3057 (w) cm^{-1} .

Versuch zur Darstellung von [$\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\text{TM} \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$]

Gemäß AAV 6 aus 248 mg $\text{Cp}^\text{TM} \text{Ph}_2\text{PNHAd}$. Weißer Feststoff.

Ausbeute: 103 mg (34%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{NPY}$, MW: 770.88):

gefunden (berechnet): C: 68.50% (75.28%), H: 6.48% (7.38%), N: 2.14% (1.83%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.48 (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.53 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{YH}} = 2.5$ Hz, 2H, Y-HCH), 1.70 (br s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.71 (s, 6H, MeCMe), 1.86 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 1.91 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{YH}} = 2.5$ Hz, 2H, Y-HCH), 2.02 (s, 6H, MeCMe), 6.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, *p*-PhH-Bn), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, *o*-PhH-Bn), 7.02-7.05 (m, 8H, *m*-/*p*-PhH+CpH), 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *m*-PhH-Bn), 7.60-7.66 (m, 4H, *o*-PhH) ppm. Die Protonen der *endo*-/*exo*- $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$ Gruppe konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht gefunden werden. Zudem liegen unter den $\text{H}_2\text{C-Ph}$ -Gruppen weitere Signale, wodurch das Integral der Protonen nicht mit der erwarteten Protonenzahl übereinstimmt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = -7.5 (s, 8%), 7.7 (s, 13%), 8.3 (s, 76%), 31.1 (s, 3%) ppm.

Versuch zur Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$

In 10 mL Et_2O wurden 110 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.30 mmol, 1.00 eq) und 137 mg $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (0.30 mmol, 1.00 eq) gelöst. Bei -30°C wurden 117 mg KCH_2Ph (0.90 mmol, 3.00 eq) in 20 mL Et_2O hinzugefügt. Die Lösung änderte ihre Farbe von orange zu gelb zu orange. $\delta_{\text{p}}(\text{Et}_2\text{O}) = -5.9$ (br s) ppm. Die Lösung wurde zentrifugiert, abdekantiert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.3$ (s, 4%), 7.8 (s, 6%), 8.3 (s, 2%), 9.0 (s, 62%), 9.9 (br s, 19%), 10.1 (s, 7%) ppm.

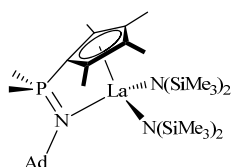
7.10 Darstellung der CpPN- und NPN-Amidokomplexe

Allgemeine Darstellung der Amidokomplexe der frühen SEM (AAV 7):

$\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ bzw. $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_3$ (1.00 eq) und der $\{\text{CpPN}\}\text{H}$ - oder $\{\text{NPN}\}\text{H}$ -Ligand (1.00 eq) wurden in Toluol gelöst ($c \approx 0.05$ mol/L), langsam erwärmt und bei einer bestimmten Temperatur einige Stunden gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt, bei langsamer oder keiner Reaktion wurde die Reaktionstemperatur erhöht. Nach vollständiger Umsetzung wurde die Reaktionslösung im Feinvakuum getrocknet, mit Pentan suspendiert ($c \approx 0.25$ mol/L) und erneut getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff mit Pentan suspendiert ($c \approx 0.25$ mol/L), über Nacht bei -30°C auskristallisiert, die überstehende Lösung in der Kälte abdekantiert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Die $[(\text{CpPN})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ - und $[(\text{NPN})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ -Komplexe sind mäßig löslich in Hexan und Pentan, aber gut löslich in Benzol, Toluol und THF.

7.10.1 Darstellung der CpPN-Amidokomplexe

Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (40)



Gemäß AAV 7 wurden 310 mg $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 16 h bei 80°C umgesetzt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange. Farbloser, mikrokristalliner Feststoff. Einkristalle² wurden aus einer gesättigten Benzollösung bei 5°C erhalten.

Ausbeute: 328 mg (83%)

CHN-Analyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{LaN}_3\text{PSi}_4$, MW: 790.14):

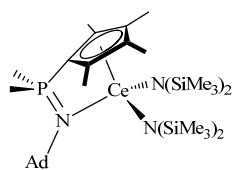
gefunden (berechnet): C: 45.56% (50.16%), H: 7.77% (8.80%), N: 4.07% (5.32%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.33$ (s, 36H, SiMe_3), 1.25 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, 6H, Me_2P), 1.53 (s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.74 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 2.00 (br s, 9H, $\text{Cp}^\# \text{Me}$, $\gamma\text{-AdH}$), 2.04 (s, 6H, $\text{Cp}^\# \text{Me}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.0$ (br s, SiMe_3), 11.3 (s, $\text{Cp}^\# \text{Me}$), 13.7 (s, $\text{Cp}^\# \text{Me}$), 22.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.1$ Hz, Me_2P), 29.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, $\gamma\text{-AdC}$), 35.1 (s, $\delta\text{-AdC}$), 46.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 53.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$) ppm. Die Signale der quartären-CpC-Atome sind im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.0$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 430$ (s), 450 (s), 483 (s), 524 (s), 670 (s), 711 (s), 793 (s), 848 (s), 908 (s), 929 (s), 1012 (s), 1095 (s), 1177 (m), 1257 (s), 1305 (s), 1357 (w), 1414 (w), 1451 (w), 2849 (m), 2903 (m) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (41)

Gemäß AAV 7 wurden 319 mg $\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.74 mmol, 1.00 eq) und 240 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.72 mmol, 1.00 eq) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Beiger Feststoff.

Ausbeute: 426 mg (75%).

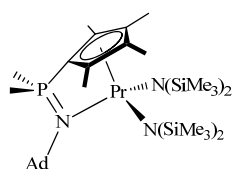
CHN-Analyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{CeN}_3\text{PSi}_4$, MW: 795.39):

gefunden (berechnet): C: 47.11% (49.77%), H: 7.93% (9.37%), N: 4.71% (5.28%).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.7$ (br s) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens und der starken Signalverbreiterung war das Messen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht sinnvoll.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 434$ (m), 453 (m), 477 (m), 486 (m), 595 (s), 646 (m), 663 (s), 692 (m), 719 (m), 752 (m), 767 (s), 822 (s), 853 (s), 876 (m), 907 (w), 935 (s), 971 (m), 1037 (w), 1099 (w), 1135 (m), 1185 (w), 1241 (m), 1285 (w), 1297 (w), 1318 (w), 1451 (w), 2850 (w), 2903 (br m) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (42)

Gemäß AAV 7 wurden 162 mg $\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.26 mmol, 1.00 eq) und 86 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.26 mmol, 1.00 eq) 2 d bei 80 °C umgesetzt. Grüner Feststoff.

Ausbeute: 52 mg (25%).

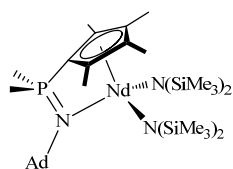
CHN-Analyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{PPrSi}_4$, MW: 792.14):

gefunden (berechnet): C: 50.02% (50.04%), H: 8.55% (8.78%), N: 4.91% (5.30%).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -52.2$ (br s) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens und der starken Signalverbreiterung war das Messen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht sinnvoll.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 2905$ (m), 2849 (w), 1450 (w), 1241 (m), 1135 (m), 1099 (m), 1035 (m), 936 (s), 907 (s), 823 (s), 768 (s), 720 (s), 663 (s), 597 (vs), 487 (m), 455 (m), 434 (m) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (43)

Gemäß AAV 7 wurden 313 mg $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 2 d bei 80 °C umgesetzt. Blauer Feststoff.

Ausbeute: 210 mg (53%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{NdPSi}_4$, MW: 795.48):

gefunden (berechnet): C: 45.56% (49.83%), H: 7.77% (8.74%), N: 4.07% (5.28%).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -71.4$ (s) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens und der starken Signalverbreiterung war das Messen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht sinnvoll.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 407 (w), 435 (w), 456 (w), 477 (w), 487 (w), 598 (m), 664 (m), 695 (w), 720 (m), 754 (m), 770 (m), 825 (s), 855 (m), 878 (m), 907 (w), 931 (m), 964 (m), 1036 (w), 1099 (w), 1132 (w), 1241 (w), 1286 (w), 1304 (w), 1318 (w), 1450 (w), 2849 (w br), 2903 (w br) cm^{-1} .

Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

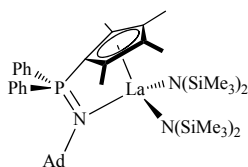
A) Gemäß AAV 7 wurden 316 mg $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 18 h bei 80 °C umgesetzt.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = 28.6 (br s, 7%), 30.4 (br s, 46%), 32.3 (br s, 8%), 35.1 (br s, 2%), 36.2 (br s, 5%), 48.7 (br s, 17%), 66.1 (br s, 5%), 112.4 (br s, 10%) ppm.

B) Gemäß AAV 7 wurden 316 mg $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 18 h bei 60 °C umgesetzt.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = 29.7 (br s, 58%), 31.5 (br s, 14%), 35.4 (br s, 9%), 47.9 (br s, 19%) ppm.

Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (44)



Gemäß AAV 7 wurden 313 mg $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.51 mmol, 1.00 eq) und 230 mg $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (0.51 mmol, 1.00 eq) 4 h bei 80 °C umgesetzt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von orange zu rot. Aufarbeitung: 3 mL Hexan. Orangefarbener Feststoff.

Ausbeute: 300 mg (66%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{73}\text{LaN}_3\text{PSi}_4$, MW: 914.28):

gefunden (berechnet): C: 50.03% (56.49%), H: 7.22% (8.05%), N: 3.40% (4.60%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.49 (br s, 36H, SiMe_3), 1.60 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 2.04 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.13 (br s, 12H, $\text{Cp}^\# \text{Me}$), 2.18 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 7.00-7.11 (m, 6H, *m*-/*p*-PhH), 7.80-7.84 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

^{13}C -NMR (1k, 75.5 MHz, C_6D_6): δ = 6.8 (s br s, SiMe_3), 12.8 (s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 15.0 (br s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 30.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, $\gamma\text{-AdC}$), 36.3 (s, $\delta\text{-AdC}$), 47.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 89.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 130.8$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 124.3 (br d, $^2J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 126.6 (br d, $^3J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 128.1 (d, vom C_6D_6 -Signal überlagert, *p*-PhC), 131.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, *m*-PhC), 135.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, *o*-PhC), 135.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 79.5$ Hz, *ipso*-PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 6.7 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 454 (m), 492 (m), 518 (m), 535 (m), 573 (m), 597 (s), 662 (s), 696 (s), 708 (s), 745 (s), 769 (s), 810 (s), 823 (s), 877 (m), 950 (s), 1025 (m), 1094 (m), 1147 (m), 1185 (w), 1241 (m), 1304 (w), 1353 (w), 1435 (w), 1482 (w), 2849 (w), 2903 (m) cm^{-1} .

Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNAd})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

Gemäß AAV 7 wurden 310 mg $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 248 mg $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 28 h bei 80 °C und weitere 7 h bei 100 °C umgesetzt. Eine Reinigung des Produktes war nicht erfolgreich

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.52 (s, 36H, SiMe_3), 1.20 (s, 6H, MeCMe), 1.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.67 (s, 6H, MeCMe), 1.94 (br s, 3H $\gamma\text{-AdH}$), 2.06 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 2.42 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 1H, $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$), 6.09 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.0$ Hz, 2H, CpH), 7.07-7.11 (m, 6H, $p\text{-}/m\text{-PhH}$), 7.92-7.98 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält viele kleine Nebenprodukte. Ein Signal für das Proton der $\text{HCH}(\text{CMe}_2)_2$ -Gruppe konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht gefunden werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 6.7 (s, Komplex; ca. 55%) und viele kleine Signale zwischen 7.6 und 1.7 (Integralverhältnis von 1-5% jeweils) ppm.

Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{H}}\text{Ph}_2\text{PNDip})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

Gemäß AAV 7 wurden 310 mg $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 212 mg $\text{Cp}^{\text{H}}\text{Ph}_2\text{PNHDip}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 18 h bei 80 °C umgesetzt.

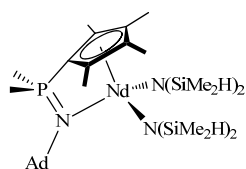
$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, Toluol): δ = -3.2 (br s, 34%), -0.1 (s, 38%), 10.7 (s, 39%) ppm.

Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{H}}\text{Ph}_2\text{PNDip})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

Gemäß AAV 7 wurden 316 mg $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 212 mg $\text{Cp}^{\text{H}}\text{Ph}_2\text{PNHDip}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) umgesetzt.

A) 20 mL THF, RT, 18 h. **$^{31}\text{P-NMR}$** (121.5 MHz, THF): δ = 1.6 (br s, 22%), 4.1 (br s, 28%), 6.5 (br s, 10%), 7.9 (br s, 9%), 13.0 (br s, 31%) ppm.

B) 20 mL Toluol, 50 °C 18 h. **$^{31}\text{P-NMR}$** (121.5 MHz, Toluol): δ = sehr viele Signale zwischen 3 und 34 ppm.

Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNAd})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_2]$ (45)

Gemäß AAV 7 wurden 313 mg $[\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_3(\text{thf})_2]$ (0.46 mmol, 1.00 eq) und 166 mg $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (0.50 mmol, 1.08 eq) 16 h bei 80 °C umgesetzt. Der blaue Feststoff ist schlecht löslich in Pentan und Hexan, aber gut löslich in Benzol, Toluol und THF.

Ausbeute: 196 mg (58%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{NdPSi}_4$, MW: 739.37):

gefunden (berechnet): C: 43.36% (47.11%), H: 7.20% (8.32%), N: 4.15% (5.68%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -22.26 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), -11.03 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$), -5.90 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 3H, $\text{endo-}\delta\text{-AdH}$), -4.92 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), -3.87 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, 3H, $\text{exo-}\delta\text{-AdH}$), 3.71 (s, 12H, SiMe_2H), 5.76 (s, 12H, SiMe_2H), 9.35 (s, 6H, Me_2P), 13.75 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^{\#}\text{Me}$) ppm. Die SiMe_2H -Signale konnten nicht genau identifiziert werden.

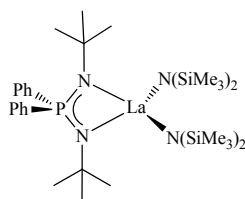
Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -84.0$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 433$ (m), 458 (m), 473 (m), 490 (m), 605 (s), 655 (m), 677 (m), 694 (s), 719 (s), 761 (s), 774 (s), 789 (s), 835 (s), 853 (s), 895 (s), 934 (s), 973 (m), 1037 (s), 1099 (m), 1154 (m), 1184 (w), 1240 (m), 1259 (w), 1286 (w), 1303 (w), 1354 (w), 1414 (w), 1449 (w), 2045 (w br), 2075 (w br), 2848 (m), 2901 (br m) cm^{-1} .

7.10.2 Darstellung der NPN-Amidokomplexe

Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu})\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (46)



Gemäß AAV 7 wurden 310 mg $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 164 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 6 d bei RT umgesetzt. Farbloser, mikrokristalliner Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentan-Lösung bei -30°C erhalten.

Ausbeute: 285 mg (72%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{PSi}_4\text{La}$, MW: 787.10):

gefunden (berechnet): C: 46.23% (48.83%), H: 8.00% (8.20%), N: 6.85% (7.12%).

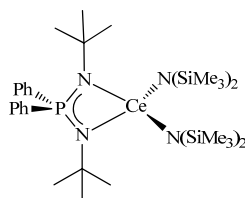
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.49$ (s, 36H, SiMe_3), 1.11 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 7.15-7.16 (m, 6H, m -/ p -PhH), 7.97-8.03 (m, 4H, o -PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.8$ (s, SiMe_3), 34.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 53.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 0.8$ Hz, $t\text{BuC}_q$), 127.9 (d, von C_6D_6 Überlagert, p -PhC), 131.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, m -PhC), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, o -PhC), 137.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.6$ Hz, $ipso$ -PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.3$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 468$ (m), 528 (s), 590 (s), 660 (s), 698 (s), 712 (s), 739 (s), 821 (s), 859 (s), 878 (m), 933 (s), 992 (s), 1091 (s), 1192 (s), 1218 (m), 1243 (s), 1359 (m), 1385 (w), 1435 (m), 1482 (w), 2947 (m), 3057 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu})\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (47)



Gemäß AAV 7 wurden 318 mg $\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.51 mmol, 1.00 eq) und 165 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 0.98 eq) 5 d bei 80°C umgesetzt. Beiger, mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 160 mg (41%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{CeN}_4\text{PSi}_4$, MW: 788.31):

gefunden (berechnet): C: 40.14% (48.76%), H: 6.14% (8.18%), N: 5.48% (7.11%).

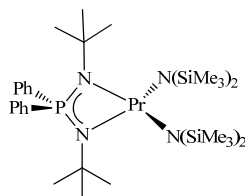
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.51$ (s, 18H, $t\text{BuH}$), -4.04 (s br s, 36H, SiMe_3), 9.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, p -PhH), 9.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 4H, m -PhH), 17.47 (s, 4H, o -PhH) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.2$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 468 (w), 528 (s), 592 (m), 660 (m), 698 (m), 712 (m), 740 (s), 753 (m), 822 (s), 857 (w), 879 (w), 985 (m), 1027 (m), 1089 (m), 1103 (w), 1116 (w), 1191 (w), 1217 (w), 1243 (m), 1359 (w), 1385 (w), 1435 (w), 1482 (w), 2900 (w br), 2947 (w br), 3058 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu})\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (48)



Gemäß AAV 7 wurden 311 mg $\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 164 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 0.98 eq) 4 d bei 80 °C umgesetzt. Hellgrüner Feststoff.

Ausbeute: 98 mg (25%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{PPrSi}_4$, MW: 789.10):

gefunden (berechnet): C: 43.59% (48.71%), H: 7.79% (8.17%), N: 6.34% (7.10%).

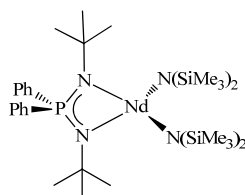
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -10.01 (s, 18H, $t\text{BuH}$), -8.63 (br s, 36H, SiMe_3), 9.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, $p\text{-PhH}$), 10.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 4H, $m\text{-PhH}$), 19.31 (s, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = -101.6 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 2949 (m), 2897 (w), 1435 (w), 1359 (w), 1244 (s), 1191 (m), 1088 (m), 984 (vs), 859 (m), 821 (vs), 752 (vs), 698 (s), 659 (s), 594 (vs), 555 (m), 529 (s) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (49)



Gemäß AAV 7 wurden 313 mg $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 164 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 1 d bei 60 °C, 1 d bei 80 °C, 1 d bei 100 °C und 1 d bei 110 °C. Blauer Feststoff.

Ausbeute: 167 mg (42%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{NdPSi}_4$, MW: 792.43):

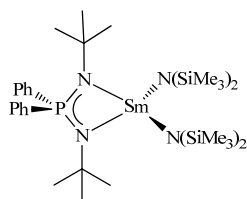
gefunden (berechnet): C: 45.96% (48.50%), H: 7.56% (8.14%), N: 6.39% (7.07%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = -9.45 (s, 18H, $t\text{BuH}$), -10.45 bis -3.06 (br m, 36H, SiMe_3), 9.59-9.63 (m, 2H, $p\text{-PhH}$), 10.57 (br s, 4H, $m\text{-PhH}$), 18.39 (br s, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = -188.2 (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 769 (m), 529 (s), 595 (s), 661 (s), 698 (s), 711 (s), 740 (s), 754 (s), 822 (s), 858 (s), 879 (m), 979 (s), 1026 (m), 1086 (s), 1102 (s), 1191 (s), 1218 (m), 1244 (s), 1359 (m), 1385 (w), 1435 (m), 1482 (w), 2947 (br m), 3057 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (50)

Gemäß AAV 7 wurden 316 mg $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 164 mg $t\text{BuNHPH}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) 20 h bei RT, 3 d bei 50 °C, 1 d bei 70 °C, 1 d bei 80 °C und 1 d bei 110 °C umgesetzt. Hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 105 mg (26%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{PSi}_4\text{Sm}$, MW: 798.55):

gefunden (berechnet): C: 44.56% (48.13%), H: 7.36% (8.08%), N: 6.25% (7.02%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.69$ (s, 18H, $t\text{BuH}$), -2.06 bis -1.28 (br m, 36H, SiMe_3), 7.87-7.92 (m, 2H, $p\text{-PhH}$), 8.03-8.07 (m, 4H, $m\text{-PhH}$), 11.05-11.08 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 68.6$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 468$ (m), 529 (s), 597 (s), 661 (s), 698 (s), 712 (s), 741 (s), 756 (s), 823 (s), 857 (s), 880 (m), 973 (s), 1027 (m), 1078 (s), 1102 (s), 1190 (s), 1226 (m), 1244 (s), 1360 (m), 1386 (w), 1435 (m), 1482 (w), 2900 (w), 2947 (br m), 3057 (w) cm^{-1} .

Versuch zur Darstellung von $[(\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu})\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_2]$

Gemäß AAV 7 wurden 313 mg $[\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_3(\text{thf})_2]$ (0.46 mmol, 1.00 eq) und 164 mg $t\text{BuNHPH}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.09 eq) 20 h bei 40 °C umgesetzt. Blauer Feststoff.

Ausbeute: 89 mg (26%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -13.80$ (s, 24H, SiHMe_2), 6.69 (s, 4H, SiHMe_2), 8.99 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 13.90-14.99 (m, 2H, $p\text{-PhH}$), 16.13-17.77 (m, 4H, $m\text{-PhH}$), 38.09-40.97 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm. Es sind weitere Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen, möglicherweise von Edukt und/oder von $[(\text{NPN})_2\text{Nd}\{\text{SiMe}_2\text{H}\}_2]$.

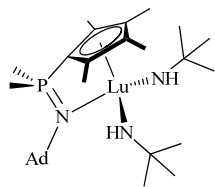
^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -223.5$ (s) ppm.

7.10.3 Darstellung der CpPN-Amidokomplexe aus den Alkylen**Allgemeine Darstellung der Amidokomplexe aus den Alkylen (AAV 8):**

$[\text{LnCl}_3(\text{L})_n]$ (1.00 eq) und der $\{\text{CpPN}\}\text{H}$ -Ligand (1.00 eq) wurden in Diethylether suspendiert ($c \approx 0.04$ mol/L) und auf 0 °C gebracht. Eine Lösung von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 eq) in Hexan wurde langsam hinzugegeben ($c \approx 0.15$ mol/L). Die Reaktionslösung wurde 30 min gerührt, wobei sich ein feiner Niederschlag bildete (LiCl). Anschließend wurde der Reaktionsfortschritt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Suspension wurde auf die Hälfte des Volumens eingeeengt, mit Pentan versetzt ($c \approx 0.05$ mol/L), über Celite® filtriert und mit Pentan gewaschen ($c \approx 0.05$ mol/L). Das Filtrat wurde bei 0 °C im Feinvakuum getrocknet und anschließend in Toluol aufgenommen ($c \approx 0.14$ mol/L). Bei 0 °C wurde das gewünschte Substrat hinzugefügt und 14 h gerührt. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde der Reaktionsfortschritt kontrolliert. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Feststoff in Hexan gelöst bzw. suspendiert ($c \approx 0.33$ mol/L) und bei -30 °C über Nacht auskristallisiert. Die Lösung wurde in der Kälte abdekantiert und anschließend der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Die Bis-

Amide sind gut löslich in Hexan und Pentan und sehr gut löslich in Benzol, Toluol und THF. Die Alkyl-Amide sind mäßig löslich in Hexan und Pentan, aber gut löslich in Benzol, THF und Toluol.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{HN}t\text{Bu})_2\}$] (51)



Es wurden 148 mg [$\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Me}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}$ (**2**, 0.22 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Toluol gelöst. Bei 0 °C wurden 45 μL $t\text{BuNH}_2$ (0.44 mmol, 2.00 eq) langsam hinzugeotropft und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der hellbraune Feststoff mit 3 mL Pentan gewaschen und der farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 84 mg (60%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{LuN}_3\text{P}$, MW: 649.70):

gefunden (berechnet): C: 50.06% (53.61%), H: 7.54% (8.22%), N: 5.06% (6.47%).

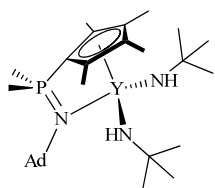
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.27 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.3 Hz, 6H, Me_2P), 1.48 (s, 18H, NCMe_3), 1.61 (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.72 (br s, Signal überlagert, 2H, $\text{HN}t\text{Bu}$), 1.77 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.8 Hz, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 2.04 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.18 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.21 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$) ppm.

^{13}C -NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): δ = 11.7 (s, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 14.1 (s, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 22.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 54.2 Hz, Me_2P), 30.5 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 36.6 (s, $\delta\text{-AdC}$), 37.1 (s, HN^CMe_3), 47.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.2 Hz, $\beta\text{-AdC}$), 52.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.9 Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 52.9 (s, NCMe_3), 85.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 117.7 Hz, $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$), 120.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.9 Hz, $\beta\text{-Cp}^\#\text{C}$), 122.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.3 Hz, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{C}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 5.4 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 432 (m), 460 (m), 472 (m), 492 (s), 618 (s), 641 (w), 666 (m), 722 (s), 765 (w), 774 (w), 814 (w), 857 (s), 909 (m), 935 (m), 974 (m), 1039 (m), 1099 (m), 1157 (s), 1185 (m), 1205 (m), 1259 (w), 1286 (w), 1304 (w), 1346 (w), 1354 (w), 1384 (w), 1451 (w), 2847 (m), 2904 (s) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}\}\text{Y}(\text{HN}t\text{Bu})_2\}$] (52)³¹



Gemäß AAV 8 wurden 378 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.01 mmol, 1.00 eq) und 334 mg $\text{Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNHAd}$ (1.01 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 2.97 eq) und 0.20 mL *tert*-Butylamin (1.90 mmol, 1.88 eq) 14 h bei 0 °C umgesetzt. Die klare Lösung wurde leicht orange, $\delta_{\text{p}}(\text{Toluol})$ = 5.3 (s) ppm. Aufarbeitung: 5 mL Pentan. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 91 mg (16%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{PY}$, MW: 563.63):

gefunden (berechnet): C: 53.16% (61.80%), H: 8.14% (9.48%), N: 4.49% (7.46%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.29 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.3 Hz, 6H, Me_2P), 1.47 (s, 18H, NCMe_3), 1.60 (s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.73 (s, signal überlagert, 2H, $\text{HN}t\text{Bu}$), 1.75 (d, 6H, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.5 Hz, $\beta\text{-AdH}$), 2.03 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.18 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.21 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$) ppm.

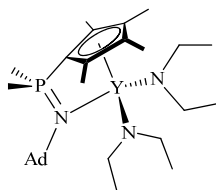
^{13}C -NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): δ = 11.6 (s, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 14.0 (s, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 22.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 54.2 Hz, Me_2P), 30.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.2 Hz, $\gamma\text{-AdC}$), 36.7 (s, $\delta\text{-AdC}$), 37.0 (s, HN^CMe_3), 47.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.1 Hz, $\beta\text{-AdC}$), 52.2 (d,

$^2J_{\text{CY}} = 3.4 \text{ Hz}$, NCMe_3), 52.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.4 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-AdC}$), 86.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 118.6 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 120.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.3 \text{ Hz}$, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 122.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.5 \text{ Hz}$, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.5$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 407$ (w), 432 (w), 460 (w), 472 (m), 492 (m), 613 (w), 664 (w), 681 (w), 721 (w), 762 (w), 774 (w), 804 (m), 856 (w), 909 (w), 935 (w), 972 (w), 1040 (m), 1099 (m), 1163 (m), 1206 (m), 1260 (w), 1285 (w), 1304 (w), 1346 (w), 1354 (w), 1452 (w), 2848 (m), 2905 (m) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{NEt}_2)_2$] (53)³¹



Gemäß AAV 8 wurden 377 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 334 mg $\text{Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNHAD}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol, 3.00 eq) und 0.20 mL Diethylamin (1.93 mmol, 1.93 eq) 14 h bei 0 °C umgesetzt. Gelbliche Lösung, $\delta_{\text{P}}(\text{Toluol}) = 5.9$ (s, 97%), 4.8 (s, 3%) ppm. Aufarbeitung: 3 mL Hexan. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 115 mg (20%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{PY}$, MW: 563.63):

gefunden (berechnet): C: 57.08% (61.80%), H: 8.89% (9.48%), N: 5.77% (7.46%).

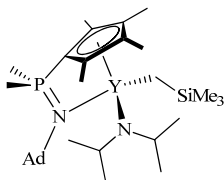
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.33$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.3 \text{ Hz}$, 6H, Me_2P überlagert mit $\text{N}(\text{CH}_2\text{Me})_2$), 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Me})_2$ überlagert mit Me_2P), 1.59 (br s, 6H, $\delta\text{-AdH}$), 1.70 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.8 \text{ Hz}$, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 2.01 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.15 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.19 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 3.11 (qd, $^2J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 13.8 \text{ Hz}$, 4H, N-HCH), 3.50 (qd, $^2J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 13.8 \text{ Hz}$, 4H, N-HCH) ppm.

^{13}C -NMR (1k, 75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.2$ (s, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 13.7 (s, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 17.1 (s, NCH_2Me), 22.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.0 \text{ Hz}$, Me_2P), 30.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.1 \text{ Hz}$, $\gamma\text{-AdC}$), 36.7 (s, $\delta\text{-AdC}$), 43.9 (s, NCH_2Me), 47.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0 \text{ Hz}$, $\beta\text{-AdC}$), 53.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-AdC}$), 87.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 118.4 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 120.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.4 \text{ Hz}$, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 122.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.6 \text{ Hz}$, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.1$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 4327$ (s), 459 (s), 473 (s), 490 (s), 5464 (w), 606 (s), 675 (s), 719 (s), 798 (s), 854 (s), 907 (m), 933 (s), 1020 (s), 1037 (s), 1098 (s), 1163 (s), 1260 (w), 1283 (m), 1303 (m), 1353 (w), 1416 (w), 1450 (w), 2847 (m), 2902 (s) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (54)³¹



Gemäß AAV 8 wurden 410 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.09 mmol, 1.00 eq) und 370 mg $\text{Cp}^\#\text{Me}_2\text{PNHAD}$ (1.12 mmol, 1.02 eq) mit 310 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.29 mmol, 3.02 eq) und 0.29 mL Di-*iso*-propylamin (2.07 mmol, 1.90 eq) in 0.5 mL Toluol, 14 h bei 0 °C umgesetzt. Aufarbeitung: 7 mL Hexan. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 112 mg (18%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{PSiY}$, MW: 606.77):

gefunden (berechnet): C: 50.30% (61.36%), H: 7.90% (9.63%), N: 3.59% (4.62%).

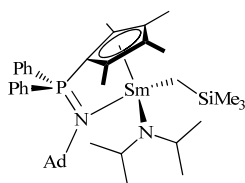
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.82 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.4$, 2H, Y-HCH), -0.67 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.4$, 2H, Y-HCH), 0.44 (s, 9H, SiMe₃), 1.23 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.3$, 3H, MePMe), 1.30 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.0$ Hz, 3H, MePMe überlagert mit NCHMeMe), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, NCHMeMe überlagert mit MePMe), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, NCHMeMe), 1.60 (br s, 6H, δ -AdH), 1.72 (s, 6H, β -AdH), 2.03 (s, 3H, γ -AdH), 2.08 (s, 3H, γ -Cp[#]Me), 2.10 (s, 3H, β -Cp[#]Me), 2.13 (s, 3H, γ' -Cp[#]Me), 2.21 (s, 3H, β' -Cp[#]Me), 3.34 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, NCHMe₂) ppm.

¹³C-NMR (1k, 75.5 MHz, C₆D₆): δ = 5.2 (s, SiMe₃), 11.5 (s, γ -Cp[#]Me), 12.0 (s, γ -Cp[#]Me), 13.7 (s, β -Cp[#]Me), 14.8 (s, β -Cp[#]Me), 22.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.4$ Hz, MePMe), 22.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.9$ Hz, MePMe), 26.3 (d, $^1J_{\text{CY}} = 45.3$ Hz, Y-CH₂), 26.9 (s, NCHMeMe), 28.5 (s, NCHMeMe), 30.4 (s, γ -AdC), 36.5 (s, δ -AdC), 46.1 (s, NCHMe₂), 47.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, β -AdC), 53.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, α -AdC), 86.1 (d, α -Cp[#]C), 120.0 (d, Cp[#]C), 121.9 (d, Cp[#]C), 122.7 (d, Cp[#]C), 122.9 (d, Cp[#]C) ppm. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Cp-Rings wurden mit Hilfe des HMBC-Spektrums ermittelt und konnten nicht einzelnen Positionen zugeordnet werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 7.5 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 423 (s), 464 (s), 474 (s), 493 (s), 522 (s), 617 (s), 722 (s), 743 (s), 776 (s), 798 (s), 838 (s), 852 (s), 909 (s), 936 (s), 1017 (s), 1038 (s), 1098 (s), 1162 (s), 1233 (m), 1259 (s), 1288 (m), 1303 (m), 1351 (m), 1372 (m), 1415 (m), 1452 (m), 2847 (m), 2906 (s), 2963 (m) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (55)³¹



Gemäß AAV 8 wurden 439 mg [SmCl₃(dme)₂] (1.00 mmol, 1.00 eq) und 458 mg Cp[#]Ph₂PNHAd (1.01 mmol, 1.01 eq) mit 282 mg LiCH₂SiMe₃ (3.00 mmol, 3.00 eq) und 0.27 mL Di-*iso*-propylamin (1.93 mmol, 1.93 eq) in 0.7 mL Toluol, 14 h bei 0 °C umgesetzt. Braune Lösung. Aufarbeitung: 9 mL Hexan. Rotbrauner Feststoff. Einkristalle³¹ wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 175 mg (22%).

CHN-Analyse (C₄₁H₆₂N₂PSiSm, MW: 792.36):

gefunden (berechnet): C: 54.78% (62.15%), H: 6.82% (7.89%), N: 2.85% (3.54%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -8.71 (s, 3H, *endo*- β -AdH), -6.41 (s, 3H, γ -Cp[#]Me), -5.24 (s, 3H, *exo*- β -AdH), -1.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 3H, *endo*- δ -AdH), -0.59 (s, 3H, γ -AdH), -0.49 (s, 3H, γ' -Cp[#]Me), -0.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 3H, *exo*- δ -AdH), 0.57 (br s, 2H, NCHMe₂), 1.54 (s, 9H, SiMe₃), 2.78 (s, 6H, NCHMeMe), 2.99 (s, 3H, β -Cp[#]Me), 3.09 (s, 6H, NCHMeMe), 4.35 (s, 1H, Sm-HCH), 5.18 (s, 3H, β' -Cp[#]Me), 7.54 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, *p*-PhHPPH), 7.62 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, *m*-PhHPPH), 7.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, PhP*p*-PhH), 8.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, PhP*m*-PhH), 9.12 (s, 2H, *o*-PhHPPH), 9.62 (s, 1H, Sm-HCH), 11.82 (s, 2H, PhP*o*-PhH) ppm.

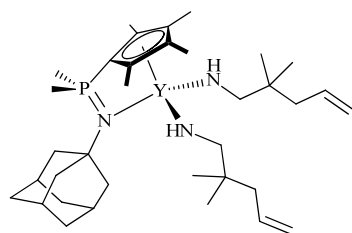
¹³C-NMR (5k, 100.6 MHz, C₆D₆): δ = 3.8 (br s, γ -Cp[#]Me überlagert mit SiMe₃), 12.2 (s, γ -Cp[#]Me), 18.6 (s, β -Cp[#]Me), 23.1 (s, NCHMeMe), 24.7 (s, β -Cp[#]Me), 25.2 (s, NCHMeMe), 26.7 (s, γ -AdC), 33.5 (m, δ -AdC), 38.6 (m, β -AdC), 49.3 (s, α -AdC), 60.9 (s, NCHMe₂), 93.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 107.0$ Hz, α -Cp[#]C), 98.1 (s, β -/ γ -Cp[#]C), 104.8 (s, β' -/ γ' -Cp[#]C), 115.4 (s, β -/ γ -Cp[#]C), 119.8 (s, β' -/ γ' -Cp[#]C), 129.2 (s, *m*-PhCPh), 130.1 (s, PhP*m*-PhC), 132.1 (s, *p*-PhCPh), 133.6 (s, PhP*p*-PhC), 134.4 (s, *o*-PhCPh), 137.8 (s,

PhP θ -PhC) ppm. Die Signale der Sm-CH₂- und *ipso*-PhC-Kohlenstoffatome sind trotz Langzeitmessung (5000 Scans) im ¹³C-NMR-Spektrum nicht beobachtbar.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 28.7 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 461 (w), 491 (m), 517 (m), 536 (m), 573 (w), 643 (m), 659 (w), 695 (s), 709 (s), 744 (m), 771 (m), 796 (s), 846 (w), 911 (m), 1017 (m), 1096 (s), 1169 (m), 1234 (w), 1260 (m), 1351 (w), 1435 (w), 2850 (w), 2904 (w) cm⁻¹.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{NHCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$] (56)



In eine Lösung von 17.835 mg Präkatalysator [$\{\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (**3**, 30.0 μmol , 1.00 eq) in 0.15 mL C₆D₆ wurden in der *Glovebox* 5.24 mg NH₂CH₂CMe₂CH₂CH=CH₂ (**S1**, 46.3 μmol , 1.54 eq) in 0.15 mL C₆D₆ tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und die Reaktionsgefäße mit weiteren 2·0.15 mL C₆D₆ gewaschen. Die Probe wurde anschließend

spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.00 (s, 24H, SiMe₄), 1.04 (s, 12H, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 1.30 (d, ²J_{HP} = 12.3 Hz, 6H, Me₂P), 1.61 (br s, 6H, δ -AdH), 1.74 (s, 6H, β -AdH), 2.02 (br s, 3H, γ -AdH), 2.16 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 2.19 (br d, 10H, β -Cp[#]Me überlagert mit NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 2.20 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 3.18 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 5.10-5.19 (m, 4H, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 6.01-6.12 (m, 2H, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂) ppm. Das Signal der NH-Protonen konnte im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

¹³C-NMR (1k, 100.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.0 (s, SiMe₄), 11.2 (s, γ -Cp[#]Me), 13.4 (s, β -Cp[#]Me), 22.4 (d, ¹J_{CP} = 54.2 Hz, Me₂P), 25.3 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 25.2 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 30.6 (s, γ -AdC), 36.6 (s, δ -AdC), 36.7 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 47.6 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, β -AdC), 52.8 (d, ²J_{CP} = 7.3 Hz, α -AdC), 45.0 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 60.9 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 86.9 (d, ¹J_{CP} = 118.7 Hz, α -Cp[#]C), 115.9 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂), 120.3 (d, ²J_{CP} = 13.5 Hz, β -Cp[#]C), 122.7 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, γ -Cp[#]C), 137.6 (s, NHCH₂CMe₂CH₂CH=CH₂) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 6.7 (s) ppm.

Versuch der Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{NH}t\text{Bu})_2$]

Es wurden 126 mg [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (0.23 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 48 μL *t*BuNH₂ (0.46 mmol, 2.00 eq) bei 0 °C langsam hinzuge tropft und über Nacht bei RT gerührt. Nach 2 d, ohne Veränderung im ³¹P-NMR-Spektrum, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der bräunlich-gelbe Feststoff mit 3 mL Pentan gewaschen und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Es konnte nur Edukt isoliert werden.

Versuch der Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_3)(\text{NHDip})$]

Es wurden 184 mg [ScCl₃(thf)₃] (0.50 mmol, 1.00 eq) und 165 mg Cp[#]Me₂PNHAd (0.50 mmol, 1.00 eq) in 3 mL Et₂O und 10 mL Hexan suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 7.3 mL Methylolithium (0.21 M in Et₂O, 1.50 mmol, 1.00 eq) langsam hinzuge tropft und für 2 h bei 0 °C gerührt.

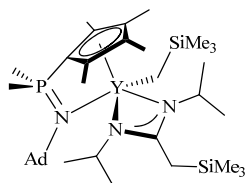
Dabei fiel nach einiger Zeit LiCl als feiner, weißer Feststoff aus. Es wurde über Celite® filtriert und mit Toluol gewaschen. Anschließend wurde die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit 94.0 μ L 2,6-Di-*iso*-propylanillin (0.50 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und das Produkt bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 6 mL Hexan umkristallisiert. Die Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Der gelbe Feststoff ist schlecht löslich in Hexan, aber gut löslich in Et₂O, Benzol und Toluol.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 8.0 (s, 14%), 9.1 (s, 50%), 9.5 (s, 23%), 10.5 (s, 13%) ppm.

7.11 Darstellung der Yttrium-Amidinato-Alkylkomplexe

Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 8 analog der Darstellung der Amidokomplexe aus den Alkylen (Kapitel 7.10.3). Die Amidinato-Alkylkomplexe sind mäßig löslich in Hexan und Pentan und sehr gut löslich in Benzol, Toluol und THF.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}\{(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}$ (57)³¹



Gemäß AAV 8 wurden 378 mg [YCl₃(dme)₂] (1.01 mmol, 1.00 eq) und 335 mg Cp[#]Me₂PNHAd (1.01 mmol, 1.00 eq) mit 284 mg LiCH₂SiMe₃ (3.02 mmol 2.99 eq) und 0.28 mL Di-*iso*-propylcarbodiimid (1.81 mmol, 1.79 eq) 14 h bei 0 $^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. δ_{P} (Toluol) = 7.4 (s) ppm. Aufarbeitung: 2·2 mL Pentan. Farbloser, mikrokristalliner Feststoff. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 423 mg (59%).

CHN-Analyse (C₃₆H₆₉N₃PSi₂Y, MW: 720.00):

gefunden (berechnet): C: 59.06% (60.05%), H: 9.99% (9.66%), N: 5.64% (5.84%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.71 (d, ²J_{HY} = 3.1 Hz, 2H, Y-CH₂), 0.16 (s, 9H, Y-CH₂SiMe₃), 0.46 (s, 9H, CN₂-CH₂SiMe₃), 1.28-1.34 (m, 12H, CHMe₂), 1.39 (d, ²J_{HP} = 12.1 Hz, 3H, MeMeP), 1.42 (d, ²J_{HP} = 11.6 Hz, 3H, MeMeP), 1.65 (d, ²J_{HH} = 12.0 Hz, 3H, δ -AdH), 1.80 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 3H, δ -AdH), 1.84 (d, ³J_{HH} = 13.5 Hz, 1H, N₂C-HCH), 1.98 (s, 6H, β -AdH), 2.06 (d, ³J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, N₂C-HCH), 2.12 (s, 3H, β -Cp[#]Me), 2.13 (s, 3H, γ -AdH), 2.17 (s, 3H, β' -Cp[#]Me), 2.23 (s, 3H, γ -Cp[#]Me), 2.36 (s, 3H, γ' -Cp[#]Me), 3.43 (sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, N-CHMe₂) ppm.

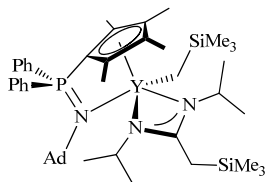
¹³C-NMR (4k, 62.9 MHz, C₆D₆): δ = 0.1 (s, Y-CH₂SiMe₃), 5.8 (s, N₂C-CH₂SiMe₃), 12.3 (d, ⁴J_{CP} = 1.3 Hz, γ -Cp[#]Me), 12.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.6 Hz, γ' -Cp[#]Me), 14.4 (s, β -Cp[#]Me), 15.3 (s, β' -Cp[#]Me), 17.9 (d, ³J_{CY} = 1.9 Hz, N₂C-CH₂), 22.4 (d, ¹J_{CP} = 55.2 Hz, MeMeP), 22.7 (d, ¹J_{CP} = 50.3 Hz, MeMeP), 26.2 (br m, N-CHMe₂), 27.4 (d, ¹J_{CY} = 40.5 Hz, Y-CH₂), 30.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.3 Hz, γ -AdC), 36.7 (s, δ -AdC), 47.0 (d, ³J_{CP} = 9.8 Hz, β -AdC), 47.7 (br s, N-CHMe₂), 54.2 (d, ²J_{CP} = 6.7 Hz, α -AdC), 90.9 (d, ¹J_{CP} = 120.5 Hz, α -Cp[#]C), 119.2 (d, ²J_{CP} = 12.6 Hz, β -Cp[#]C), 120.7 (d, ²J_{CP} = 12.7 Hz, β' -Cp[#]C), 122.8 (d, ³J_{CP} = 14.3 Hz, γ -Cp[#]C), 123.7 (d, ³J_{CP} = 13.7 Hz, γ' -Cp[#]C), 177.3 (d, ²J_{CY} = 2.0 Hz, N₂CCH₂) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 5.8 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 431 (w), 460 (m), 471 (m), 490 (m), 531 (w), 586 (m), 604 (s), 655 (m), 669 (m), 719 (s), 751 (m), 774 (m), 847 (s), 907 (m), 934 (m), 975 (w), 1037 (s), 1098 (s), 1123 (m), 1144 (s),

1173 (m), 1202 (m), 1233 (m), 1247 (m), 1259 (m), 1285 (m), 1298 (m), 1315 (m), 1338 (m), 1357 (m), 1374 (m), 1387 (m), 1465 (s), 2849 (m), 2905 (s), 2957 (m) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}\{(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{]} (58)$



Gemäß AAV 8 wurden 378 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.01 mmol, 1.00 eq) und 335 mg $\text{Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (1.01 mmol, 1.00 eq) mit 284 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.02 mmol, 2.99 eq) und 0.28 mL Di-*iso*-propylcarbodiimid (1.81 mmol, 1.79 eq) 14 h bei 0 °C umgesetzt. $\delta_{\text{P}}(\text{Toluol}) = 7.0$ (s) ppm. Aufarbeitung: 5 mL und 2 mL Pentan. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 503 mg (60%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{PSi}_2\text{Y}$, MW: 844.14):

gefunden (berechnet): C: 64.61% (65.45%), H: 8.16% (8.72%), N: 5.12% (4.98%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.75$ (br d, $^2J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, Y- CH_2), -0.40 (br d, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, Y- CH_2), 0.18 (s, 9H, $\text{CN}_2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3$), 0.57 (s, 9H, Y- CH_2SiMe_3), 1.33-1.34 (m, 12H, CHMe_2), 1.82 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$ und s, 3H, $\text{Cp}^\#\text{Me}$), 1.82 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.94 (s, 1H, $\text{N}_2\text{C-HCH}$), 2.04 (s, 1H, $\text{N}_2\text{C-HCH}$), 2.11 (br s, 6H, $\gamma\text{-AdH}$ und $\text{Cp}^\#\text{Me}$), 2.15 (s, 6H, $\text{Cp}^\#\text{Me}$), 2.32 (br s, 3H, $\beta\text{-AdH}$), 2.38 (br s, 3H, $\beta\text{-AdH}$), 3.56 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, N- CHMe_2) 7.05-7.10 (br m, 6H, *p*-/*m*-PhH), 7.91-7.97 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$ (s, $\text{CN}_2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3$), 5.5 (s, Y- CH_2SiMe_3), 12.4 (br m, $\text{Cp}^\#\text{Me}$), 13.1 (br m, $\text{Cp}^\#\text{Me}$), 15.3 (br m, $\text{Cp}^\#\text{Me}$), 19.3 (d, $^3J_{\text{CY}} = 1.9$ Hz, $\text{N}_2\text{C-CH}_2$), 26.4 (s, N- CHMe_2), 29.4 (d, $^1J_{\text{CY}} = 40.6$ Hz, Y- CH_2), 30.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, $\gamma\text{-AdC}$), 36.6 (s, $\delta\text{-AdC}$), 47.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 48.0 (s, N- CHMe_2), 54.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 91.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 130.5$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$), 118.8 (br m, $\text{Cp}^\#\text{C}$), 124.0 (br m, $\text{Cp}^\#\text{C}$), 128.1 (überlagert von Lösungsmittelsignal, *p*-/*m*-PhC), 131.1 (br m, *p*-/*m*-PhC), 131.8 (br m, *p*-/*m*-PhC), 134.3 (br m, *o*-PhC), 135.1 (br m, *o*-PhC), 177.7 (d, $^2J_{\text{CY}} = 2.0$ Hz, N_2CCH_2) ppm.

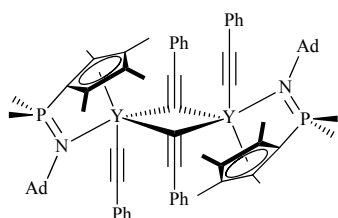
$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.2$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 432$ (s), 454 (s), 464 (s), 493 (s), 521 (s), 536 (s), 549 (m), 572 (s), 609 (s), 620 (s), 644 (s), 658 (s), 671 (s), 698 (s), 708 (s), 747 (s), 770 (s), 832 (s), 847 (s), 889 (m), 938 (w), 1000 (w), 1035 (m), 1053 (m), 1096 (s), 1142 (s), 1169 (s), 1205 (s), 1236 (m), 1246 (m), 1260 (m), 1300 (s), 1314 (m), 1355 (m), 1377 (m), 1435 (s), 1453 (s), 1465 (s), 2114 (w), 2846 (m), 2878 (m), 2907 (s), 3064 (w) cm^{-1} .

7.12 Darstellung der Yttrium-Alkinylkomplexe

Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 8 analog der Darstellung der Amidokomplexe aus den Alkylen (Kapitel 7.10.3).

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})] \text{ (59)}^{31}$



Gemäß AAV 8 wurden 376 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 331 mg $\text{Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol 3.00 eq) und 0.21 mL Phenylacetylen (1.90 mmol, 1.90 eq) 14 h bei 0 °C umgesetzt. Der farblose Feststoff ist mäßig löslich in Hexan, aber löslich in Benzol und Toluol. In koordinierenden Lösungsmitteln wie THF und Pyridin, wurden mononukleare Solvento-Komplexe erhalten.

Einkristalle wurden durch Übersichten einer Benzollösung mit Pentan bei RT erhalten.

Ausbeute: 93 mg (15%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{NPY}$, MW: 621.62):

gefunden (berechnet): C: 70.25% (71.49%), H: 7.17% (6.97%), N: 2.52% (2.25%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.38 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, 6H, Me_2P), 1.74 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.95 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 2.26 (br m, 15H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$, β -, $\gamma\text{-AdH}$), 2.53 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 6.86-6.93 (m, 2H, $m\text{-PhH}$), 7.01-7.06 (m, 2H, $m'\text{-PhH}$), 7.16-7.18 (m, 2H, $o\text{-PhH}$), 7.20-7.23 (m, 1H, $p'\text{-PhH}$), 7.38-7.41 (m, 1H, $p\text{-PhH}$), 7.98 (br s, 2H, $o'\text{-PhH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 11.9 (s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 15.5 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 21.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.3$ Hz, Me_2P), 30.9 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 37.2 (s, $\delta\text{-AdC}$), 46.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 89.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 118.0$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 122.9 (s, $\text{Cp}^\# \text{C}$), 124.0 (br s, $\text{Cp}^\# \text{C}$), 125.0 (br s, $\text{Cp}^\# \text{C}$), 126.8 (br s, $\text{Cp}^\# \text{C}$), 128.5 (s, PhC), 128.8 (s, $m\text{-PhC}$), 132.4 (s, $o'\text{-PhC}$) ppm. Die Signale der meisten Phenylkohlenstoffatome sowie der quartären-C-Atome CCPh und CCPh sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unter den angegebenen Bedingungen nicht zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 5.5 (s) ppm.

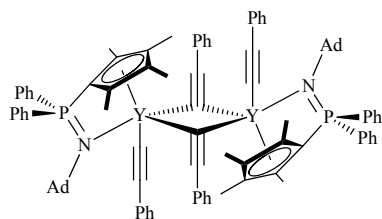
IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 433 (m), 453 (s), 463 (s), 493 (s), 520 (s), 539 (s), 573 (s), 612 (s), 622 (s), 642 (m), 663 (s), 691 (s), 711 (s), 729 (m), 752 (s), 772 (s), 813 (w), 827 (w), 853 (s), 911 (w), 936 (w), 1000 (m), 1027 (m), 1069 (m), 1098 (s), 1166 (s), 1262 (m), 1300 (m), 1355 (m), 1436 (s), 1483 (s), 1569 (w), 1594 (m), 2038 (m), 2844 (m), 2901 (s), 3052 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 1.62 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.68 (d, überlagert vom Lösungsmittelsignal, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 2.02 (d, überlagert vom großen Signal daneben, 6H, Me_2P), 2.04-2.05 (br m, 15H, erst β - und $\gamma\text{-AdH}$ dann $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 2.49 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 6.97-7.02 (m, 2H, $p\text{-PhH}$), 7.07-7.12 (m, 4H, $m\text{-PhH}$), 7.19-7.21 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 11.5 (s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 15.7 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 22.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.2$ Hz, Me_2P), 31.4 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 37.4 (s, $\delta\text{-AdC}$), 47.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 54.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 77.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 108.9$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 107.0 (d, $^3J_{\text{CY}} = 10.1$ Hz, $ipso\text{-PhC}$), 123.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 123.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 125.0 (s, $p\text{-PhC}$), 128.2 (s, $m\text{-PhC}$), 129.4 (d, $^2J_{\text{CY}} = 35.9$ Hz, $\text{PhC}\equiv\text{CY}$), 131.3 (s, $o\text{-PhC}$), 148.1 (d, $^1J_{\text{CY}} = 52.2$ Hz, $\text{PhC}\equiv\text{CY}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 2.8$ (s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]$ (60)



Gemäß AAV 8 wurden 376 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 456 mg $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNHAd}$ (1.00 mmol, 1.00 eq) mit 282 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (3.00 mmol 3.00 eq) und 0.20 mL Phenylacetylen (1.88 mmol, 1.88 eq) 2 h bei 0 °C und 2 d bei 5 °C umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert, der Feststoff mit 8 mL Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Der weiße Feststoff ist schwerlöslich

in Hexan, Benzol, Toluol und nur mäßig löslich in THF.

Ausbeute: 480 mg (64%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{NPY}$, MW: 745.76):

gefunden (berechnet): C: 75.37% (75.69%), H: 6.54% (6.35%), N: 2.03% (1.88%).

Die geringe Löslichkeit des Produkts machte die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in C_6D_6 unmöglich und erschwerte die Aufnahme der NMR-Spektren in THF- d_8 .

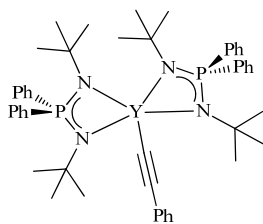
^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.0$ (s) ppm.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.61$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.72 (d, überlagert vom Lösungsmittelsignal, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.87 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 2.03 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.06 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 2.37 (br s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 7.02-7.07 (m, 2H, $p\text{-PhH-alkinyl}$), 7.10-7.16 (m, 4H, $m\text{-PhH-alkinyl}$), 7.24-7.26 (m, 4H, $o\text{-PhH-alkinyl}$), 7.36-7.41 (m, 4H, $m\text{-PhH}$), 7.47-7.52 (m, 2H, $p\text{-PhH}$), 8.09-8.16 (m, 4H, $o\text{-PhH}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 11.3$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 14.9 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 31.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, $\gamma\text{-AdC}$), 37.2 (s, $\delta\text{-AdC}$), 46.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 89.8 (d, ermittelt aus dem HMBC-Spektrum, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 107.0 (d, $^3J_{\text{CY}} = 10.9$ Hz, $ipso\text{-PhC-alkinyl}$), 124.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 124.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 125.5 (s, $p\text{-PhC-alkinyl}$), 128.3 (s, $m\text{-PhC-alkinyl}$), 128.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, $p\text{-PhC}$), 129.2 (d, $^2J_{\text{CY}} = 37.3$ Hz, $\text{PhC}\equiv\text{CY}$), 131.6 (s, $o\text{-PhC-alkinyl}$), 132.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $m\text{-PhC}$), 135.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, $o\text{-PhC}$), 146.7 (d, $^1J_{\text{CY}} = 56.8$ Hz, $\text{PhC}\equiv\text{CY}$) ppm. Das Signal des quartären $ipso\text{-PhC}$ -Kohlenstoffatoms ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 2.2$ (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 435$ (s), 458 (s), 475 (s), 491 (s), 499 (s), 517 (s), 530 (m), 544 (m), 608 (s), 660 (s), 677 (m), 690 (s), 720 (s), 754 (s), 775 (s), 816 (w), 857 (s), 908 (s), 935 (s), 974 (w), 997 (w), 1027 (m), 1042 (s), 1066 (m), 1098 (s), 1157 (s), 1186 (m), 1196 (s), 1267 (w), 1285 (m), 1301 (m), 1312 (m), 1354 (w), 1374 (w), 1388 (w), 1451 (m), 1481 (s), 1504 (w), 1565 (w), 1592 (m), 2045 (m), 2848 (s), 2875 (s), 2903 (s), 2970 (w), 3068 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (61)

283 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Pentan suspendiert. Bei 0 °C wurde eine Lösung von 328 mg $\{\text{NPN}\}\text{H}$ (1.00 mmol, 2.00 eq) in 5 mL Et_2O zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 0 °C 3 h gerührt. Anschließend wurden 54.9 μL Phenylacetylen (0.50 mmol, 1.00 eq) bei 0 °C zugegeben. Die Lösung färbte sich gelb. Die Lösung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend wurde das Produkt über Nacht bei –30 °C auskristallisiert. Nach Abdekantieren wurde das Produkt mit 2·4 mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Feinvakuum wurde ein farbloser, pulveratiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 330 mg (78%).

CHN-Analyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{P}_2\text{Y}$, MW: 844.34):

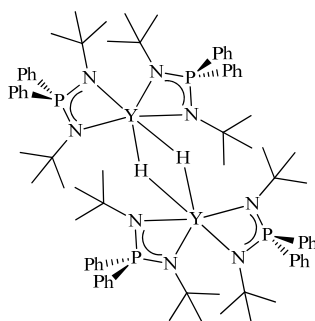
gefunden (berechnet): C: 68.24% (67.57%), H: 7.28% (7.53%), N: 6.63% (5.78%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.40 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.00–7.13 (m, 12H, *m*-/*p*-PhH und *m*-/*p*-PhH-Alkynyl), 7.77 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 2H, *o*-PhH-Alkynyl), 8.26–8.33 (m, 8H, *o*-PhH) ppm.

^{13}C -NMR (4k, 62.9 MHz, C_6D_6): δ = 35.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.8 Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 53.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.2 Hz, $t\text{BuC}_q$), 108.2 (s, *ipso*-PhC-Alkynyl), 125.8 (s, *p*-PhC-Alkynyl), 127.9 (s, *m*-PhC-Alkynyl), 128.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 16.6 Hz, *p*-PhC), 130.0 (d, $^2J_{\text{CY}}$ = 36.2 Hz, $\text{PhC}\equiv\text{CY}$), 130.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *m*-PhC), 132.6 (s, *o*-PhC-Alkynyl), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, *o*-PhC), 136.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 84.0 Hz, *ipso*-PhC) ppm. Das Signal für das $\text{PhC}\equiv\text{CY}$ -Kohlenstoffatom konnte nicht beobachtet werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 17.8 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1483 (w), 1435 (w), 1358 (m), 1192 (m), 1089 (m), 832 (m), 823 (s), 745 (s), 729 (s), 714 (s), 698 (s), 672 (m), 598 (m), 530 (s) cm^{-1} .

7.13 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{Y}(\mu\text{-H})]_2$ (62)

In eine Lösung von 29.75 mg $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **30** (35.8 μmol , 1.00 eq) in 0.2 mL C_6D_6 wurde in der *Glovebox* eine Lösung von 4.42 μL PhSiH_3 (35.8 μmol , 1.00 eq) in 0.2 mL C_6D_6 tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt, das Gefäß mit 0.2 mL C_6D_6 gespült und die Reaktionslösung anschließend spektroskopisch untersucht.

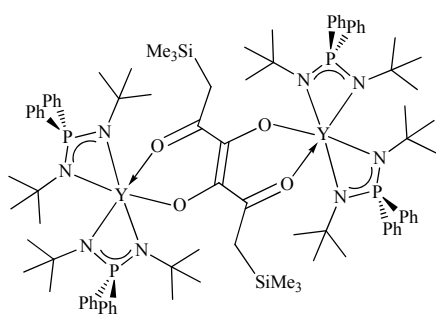
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = –0.09 (s, 2H, CH_2 -Silan), 0.03 (s, 9H, SiMe_3 -Silan), 1.36 (d, $^4J_{\text{PH}}$ = 0.9 Hz, 36H, $t\text{BuH}$), 4.58 (br s, 1H, YH), 7.11–7.21 (m, 15H, *p*-/*m*-PhH, *p*-/*m*-PhH-Silan), 7.50–7.53 (m, 2H, *o*-PhH-Silan), 8.15–8.31 (m, 8H, *o*-PhH) ppm. Das Signal für die SiH_2 -Protonen konnte nicht beobachtet werden.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = –3.7 (s, CH_2 -Silan), 0.3 (s, SiMe_3 -Silan), 35.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.8 Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 53.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 0.9 Hz, $t\text{BuC}_q$), 128.3 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 4.7 Hz, *p*-PhC), 129.8 (s, PhH-Silan), 130.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *m*-PhC), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, *o*-PhC), 134.3 (s, PhH-Silan), 135.3 (s, PhH-Silan), 137.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 84.3 Hz, *ipso*-PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.6$ (s) ppm.

Die Reaktion wurde in einem größeren Ansatz (0.5 mmol) wiederholt. Komplex **30** wurde *in situ* durch die Umsetzung von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ mit zwei Äquivalenten $\{\text{NPN}\}\text{H}$ hergestellt. Dieser wurde anschließend mit PhSiH_3 bei 0°C versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein leicht gelber, pulverartiger Feststoff erhalten. Die Reaktion verlief sehr unselektiv. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren viele Signale zu beobachten. Neben dem Hauptsignal bei $\delta_{\text{P}} = 20.5$ ppm (53%), lag u. a. bei $\delta_{\text{P}} = 16.6$ ppm ein Signal mit einem Anteil von 17%. Das ^1H -NMR-Spektrum lässt sich nicht auswerten.

7.14 Darstellung von $[(\text{NPN})_2\text{Y}\{\text{CO}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}\}]_2$ (63)



In einem NMR-Röhrchen wurden 22 mg $[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ **30** in 0.6 mL C_6D_6 vorgelegt. CO wurde zur Reinigung und Trocknung durch konz. H_2SO_4 und über eine CaCl_2 -Säule geleitet und dann durch eine Kanüle für 20 Sekunden in das NMR-Röhrchen eingeleitet. Die Lösung färbte sich pink. Die Reaktionslösung wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Einkristalle wurden aus der C_6D_6 -Lösung im NMR-Röhrchen bei RT erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.52$ (s, 18H, SiMe_3), 1.13 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 1.20 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 1.49 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 1.57 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 2.37 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, 2H, CH_2), 4.74 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 2H, CH_2), 7.14-7.49 (m, 24H, *m*-/*p*-PhH), 8.22-8.58 (m, 16H, *o*-PhH) ppm. Neben dem Produkt sind NMR-Signale des Edukts **30** zu sehen.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.5$ (20%, Edukt **30**), 19.2 (37%, **63**), 18.9 (3%), 18.2 (38%, **63**), -21.3 (2%, freier NPN-Ligand) ppm.

Die Umsetzung von **30** mit CO wurde in größerem Maßstab in Toluol bei -30°C wiederholt. Durch die schlechte Löslichkeit des Produkts kann dieses durch Waschen mit Pentan aufgearbeitet werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der aufgearbeiteten Verbindung in C_6D_6 oder Toluol- d_8 und sogar THF- d_8 konnte keine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden.

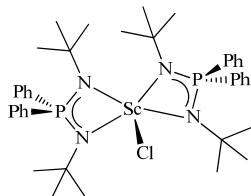
7.15 Darstellung der NPN-Chlorokomplexe

Allgemeine Darstellung der Chlorokomplexe (AAV 9):

In 10 mL Hexan wurde $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_n]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Es wurde langsam bei 0°C eine Lösung von 141 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.50 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Hexan zugetropft. Nach 3 h (Sc, Y) oder 1 h (Sm, Nd) Rühren bei 0°C wurde langsam eine Lösung von 164 mg $t\text{BuNHPh}_2\text{PN}t\text{Bu}$ (0.50 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Et_2O hinzugegeben. Nach 2.5 h Rühren wurde das Gemisch auf die Hälfte des Volumens eingeeengt, mit 10 mL Pentan versetzt, über Celite® filtriert und mit 10 mL Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Feststoff in 10 mL Pentan aufgenommen, mit 0.5 mL trockenem und frisch über basisches Al_2O_3 filtriertem CHCl_3 versetzt und über Nacht gerührt. Dabei bildete sich ein feiner Feststoff. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff mit 5 mL Pentan gewaschen.

und im Feinvakuum getrocknet. Die Feststoffe sind schwerlöslich in Hexan, aber löslich in Benzol, THF und Toluol.

Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{ScCl}$] (64)



Gemäß AAV 9 ausgehend von 184 mg [$\text{ScCl}_3(\text{thf})_3$]. Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 143 mg (39%).

CHN-Analyse und argenometrische Chlorid-Bestimmung ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Sc}$, MW: 735.26):

gefunden (berechnet): C: 63.32% (65.34%), H: 7.86% (7.68%), N: 7.33% (7.62%), Cl: 5.82% (4.82%).

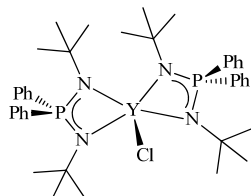
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.41 (s, 36H, $t\text{BuH}$), 7.14-7.19 (m, 12H, m -/ p -PhH), 8.30-8.36 (m, 8H, o -PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 34.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.4 Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 54.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.2 Hz, $t\text{BuC}_{\text{q}}$), 128.0 (d, von C_6D_6 Überlagert, p -PhC), 131.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, m -PhC), 134.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.0 Hz, o -PhC), 135.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 85.0 Hz, $ipso$ -PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 19.6 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 414 (s), 469 (s), 533 (s), 600 (s), 672 (s), 699 (s), 713 (s), 745 (s), 761 (s), 834 (s), 998 (m), 1029 (s), 1068 (s), 1104 (s), 1190 (s), 1217 (m), 1358 (m), 1386 (m), 1435 (m), 1470 (w), 1482 (w), 2861 (m), 2899 (m), 2952 (m), 3052 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{YCl}$] (65)²⁸



Gemäß AAV 9 ausgehend von 188 mg [$\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}$]. Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 186 mg (48%).

CHN-Analyse und argenometrische Chlorid-Bestimmung ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Y}$, MW: 779.21):

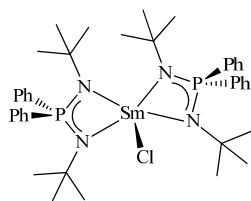
gefunden (berechnet): C: 59.44% (61.66%), H: 7.33% (7.24%), N: 6.74% (7.19%), Cl: 4.93% (4.55%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.34 (s, 36H, $t\text{BuH}$), 7.14-7.20 (m, 12H, m -/ p -PhH), 8.22-8.29 (m, 8H, o -PhH) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.7 Hz, $t\text{BuC}_{\text{Me}}$), 53.4 (s, $t\text{BuC}_{\text{q}}$), 128.3 (d, von C_6D_6 Überlagert, p -PhC), 130.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, m -PhC), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, o -PhC), 136.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 84.8 Hz, $ipso$ -PhC) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 18.5 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 467 (s), 531 (s), 597 (s), 672 (s), 697 (s), 713 (s), 745 (s), 758 (s), 832 (s), 890 (w), 997 (m), 1027 (m), 1082 (s), 1103 (s), 1192 (s), 1216 (m), 1359 (m), 1386 (m), 1434 (m), 1468 (w), 1482 (w), 2860 (m), 2899 (m), 2950 (m), 3052 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{SmCl}$] (66)

Gemäß AAV 9 ausgehend von 200 mg $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$. Hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 138 mg (33%).

CHN-Analyse und argometrische Chlorid-Bestimmung

($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Sm}$, MW: 840.66):

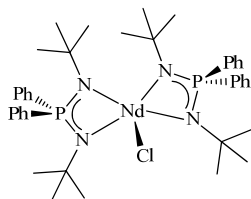
gefunden (berechnet): C: 55.14% (57.15%), H: 6.94% (6.71%), N: 6.55% (6.66%), Cl: 5.19% (4.22%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.28$ (s, 36H, $t\text{BuH}$), 7.93-7.98 (m, 4H, $p\text{-PhH}$), 8.11-8.13 (m, 8H, $m\text{-PhH}$), 11.69 (s, 8H, $o\text{-PhH}$) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 81.8$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 464$ (s), 529 (s), 556 (m), 593 (s), 670 (s), 697 (s), 740 (s), 831 (s), 998 (w), 1027 (m), 1079 (s), 1093 (s), 1116 (s), 1190 (s), 1312 (w), 1360 (m), 1389 (m), 1435 (m), 1468 (w), 1482 (w), 2862 (w), 2959 (m), 3051 (w) cm^{-1} .

Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}_2\text{NdCl}$] (67)

Gemäß AAV 9 ausgehend von 197 mg $[\text{NdCl}_3(\text{thf})_2]$. Hellblauer Feststoff.

Ausbeute: 167 mg (40%).

CHN-Analyse und argometrische Chlorid-Bestimmung

($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Nd}$, MW: 834.54):

gefunden (berechnet): C: 55.01% (57.57%), H: 7.13% (6.76%), N: 6.20% (6.71%), Cl: 4.61% (4.25%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.40$ (s br s, 36H, $t\text{BuH}$), 10.21 (br s, 4H, $p\text{-PhH}$), 10.91 (br s, 8H, $m\text{-PhH}$), 22.92 (s br s, 8H, $o\text{-PhH}$) ppm.

Wegen des stark paramagnetischen Verhaltens war das Messen eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht sinnvoll.

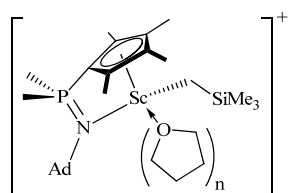
^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -113.9$ (br s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} = 466$ (s), 529 (s), 555 (s), 597 (s), 670 (s), 697 (s), 713 (s), 743 (s), 754 (s), 830 (s), 996 (m), 1027 (m), 1092 (s), 1194 (s), 1217 (s), 1308 (w), 1360 (s), 1385 (m), 1434 (m), 1467 (w), 1481 (w), 2860 (m), 2899 (m), 2949 (m), 3053 (w) cm^{-1} .

7.16 Darstellung der kationischen Komplexe**Allgemeine Darstellung (AAV 10):**

In eine Lösung von $[(\text{Cp}^*\text{P}^{\text{R}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (1.00 eq) in 0.3 mL C_6D_6 wurde in der *Glovebox* eine Lösung von $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (1.00 eq) in 0.1 mL C_6D_6 und 0.1 mL THF- d_8 tropfenweise hinzugegeben, die Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und die Gefäße mit 0.2 mL C_6D_6 gespült und anschließend spektroskopisch untersucht.

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (68)



Gemäß AAV 10 wurden 21.31 mg $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**1**, 38.8 μmol , 1.00 eq) und 31.07 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (38.8 μmol , 1.00 eq) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -0.50$ (s, 2H, Sc-CH₂), 0.00 (s, 12H, SiMe₄), 0.04 (s, 9H, SiMe₃), 1.50 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.55 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.60 (d, überlagert von Me₂P, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.62 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz, 6H, Me₂P), 1.85 (br s, 12H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$ und $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 1.98 (br s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.63 (s, 6H, Anilin-Me₂), 6.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H, Anilin-*m*-PhH), 6.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, Anilin-*p*-PhH), 7.20 (Signal mit C₆D₆ überlagert, 2H, Anilin-*o*-PhH) ppm.

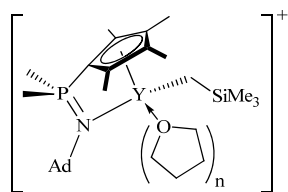
$^{13}\text{C-NMR}$ (4k, 62.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = 0.0$ (s, SiMe₄), 3.6 (s, SiMe₃), 11.1 (br s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 13.4 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 20.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.7$ Hz, Me₂P), 30.2 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 35.9 (s, $\delta\text{-AdC}$), 40.2 (s, Anilin-Me₂), 44.2 (br, ScCH₂), 47.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 56.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 86.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 109.8$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 113.0 (s, Anilin-*m*-PhC), 116.9 (s, Anilin-*p*-PhC), 129.3 (s, Anilin-*o*-PhC), 137.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 251.1$ Hz, *m*-C₆F₅), 138.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 242.1$ Hz, *p*-C₆F₅), 149.1 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 237.8$ Hz, *o*-C₆F₅), 151.2 (s, Anilin-*ipso*-PhC) ppm. Trotz Langzeitmessung mit 4000 Scans konnten die Signale der quartären Kohlenstoffatome am Cp-Ring (β -, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$) und des *ipso*-C₆F₅-Kohlenstoffatoms nicht gefunden werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = 17.2$ (s) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -168.2$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.1$ Hz, 8F, *m*-PhF), -164.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.6$ Hz, 4F, *p*-PhF), -133.2 (d, $^3J_{\text{FF}} = 9.3$ Hz, 8F, *o*-PhF) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -16.3$ (br s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Me}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (69)



Gemäß AAV 10 wurden 24.65 mg $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Me} \text{N}^\text{Ad}\} \text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**3**, 41.5 μmol , 1.00 eq) mit 33.26 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (41.5 μmol , 1.00 eq) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -0.89$ (d, 2H, $^2J_{\text{HY}} = 3.3$ Hz, Y-CH₂), 0.00 (s, 12H, SiMe₄), 0.07 (s, 9H, SiMe₃), 1.55 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.57 (d, überlagert, 6H, Me₂P), 1.60 (d, überlagert, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.63 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.80 (s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 1.98 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 1.99 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.60 (s, 6H, Anilin-Me₂), 6.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, Anilin-*m*-PhH), 6.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, Anilin-*p*-PhH), 7.20 (Signal überlagert, 2H, Anilin-*o*-PhH) ppm.

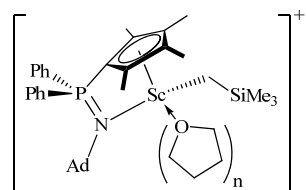
$^{13}\text{C-NMR}$ (4k, 62.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = 0.0$ (s, SiMe₄), 4.5 (s, SiMe₃), 11.1 (s, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 13.7 (s, $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$), 22.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.9$ Hz, Me₂P), 30.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, $\gamma\text{-AdC}$), 33.3 (d, $^1J_{\text{CY}} = 48.3$ Hz, Y-CH₂), 36.2 (s, $\delta\text{-AdC}$), 40.2 (s, Anilin-Me₂), 47.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 55.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 88.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 115.2$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\# \text{C}$), 113.0 (s, Anilin-*m*-PhC), 116.9 (s, Anilin-*p*-PhC), 122.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\# \text{C}$), 126.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$), 129.3 (s, Anilin-*o*-PhC), 137.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 250.4$ Hz, *m*-C₆F₅), 138.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 244.0$ Hz, *p*-C₆F₅), 149.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 239.3$ Hz, *o*-C₆F₅), 151.2 (s, Anilin-*ipso*-PhC) ppm. Trotz Langzeitmessung mit 4000 Scans konnte das Signal des *ipso*-C₆F₅-Kohlenstoffatoms nicht gefunden werden.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = 14.4$ (s) ppm.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -168.2$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.0$ Hz, 8F, *m*-PhF), -164.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.6$ Hz, 4F, *p*-PhF), -133.2 (d, $^3J_{\text{FF}} = 9.3$ Hz, 8F, *o*-PhF) ppm.

^{11}B -NMR (128.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -16.3$ (br s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (70)³⁰



Gemäß AAV 10 wurden 25.92 mg $[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**9**, 38.5 μmol , 1.00 eq) mit 30.45 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (38.0 μmol , 1.01 eq) umgesetzt.

^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -0.53$ (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, Sc-HCH), -0.19 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, Sc-HCH), 0.00 (s, 12H, SiMe_4), 0.13 (s, 9H, SiMe_3), 1.37 (s, 3H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 1.44 (s, 3H, $\beta'\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 1.46 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.65 (s, 3H, $\gamma'\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 1.82 (s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 1.93 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 1.97 (s, 3H, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 2.60 (s, 6H, Anilin- Me_2), 6.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, Anilin-*m*-PhH), 6.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, Anilin-*p*-PhH), 7.13-7.17 (Signal überlagert, 4H, *m*-PhH und Anilin-*o*-PhH), 7.26-7.32 (m, 3H, *m*-*p*-Ph), 7.36-7.38 (m, 1H, *p*-Ph), 7.42-7.47 (m, 2H, *o*-PhH), 7.66-7.72 (m, 2H, *o*-PhH) ppm.

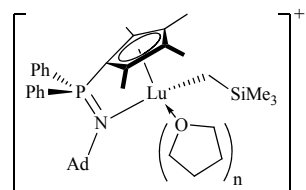
^{13}C -NMR (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -0.1$ (s, SiMe_4), 3.5 (s, SiMe_3), 10.5 (s, $\gamma'\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 11.7 (s, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 13.7 (s, $\beta'\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 13.9 (s, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 30.4 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 35.9 (s, $\delta\text{-AdC}$), 40.2 (s, Anilin- Me_2), 43.2 (br s, Sc- CH_2), 47.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 57.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 88.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 118.3$ Hz, $\alpha\text{-Cp}^\#\text{C}$), 113.0 (s, Anilin-*m*-PhC), 116.9 (s, Anilin-*p*-PhC), 125.1 (br m, *ipso*- C_6F_5), 126.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, $\beta\text{-Cp}^\#\text{C}$), 129.3 (s, Anilin-*o*-PhC), 129.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, *p*-PhC), 129.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, *p'*-PhC), 129.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, $\beta'\text{-Cp}^\#\text{C}$), 130.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 21.0$ Hz, $\gamma\text{-Cp}^\#\text{C}$), 131.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz, $\gamma'\text{-Cp}^\#\text{C}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, *o*-PhC), 133.9 (br s, *m*-PhC), 134.2 (br s, *m'*-PhC), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, *o'*-PhC), 137.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 239.7$ Hz, *m*- C_6F_5), 138.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 246.1$ Hz, *p*- C_6F_5), 149.1 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 239.4$ Hz, *o*- C_6F_5), 151.1 (s, Anilin-*ipso*-PhC) ppm. Trotz Langzeitmessung mit 4000 Scans konnte das Signal des *ipso*- C_6F_5 -Kohlenstoffatoms nicht gefunden werden.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = 15.3$ (s) ppm.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -166.9$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 16.9$ Hz, 8F, *m*-PhF), -163.2 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 4F, *p*-PhF), -132.0 (d, $^3J_{\text{FF}} = 8.5$ Hz, 8F, *o*-PhF) ppm.

^{11}B -NMR (128.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -15.5$ (br s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^5\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (71)



Gemäß AAV 10 wurden 39.78 mg $[\{\text{Cp}^\#\text{P}^\text{Ph}\text{N}^\text{Ad}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**10**, 49.5 μmol , 1.00 eq) mit 39.63 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (49.5 μmol , 1.00 eq) umgesetzt.

^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$, 6:1): $\delta = -0.85$ (s, 2H, Lu- CH_2), 0.00 (s, 12H, SiMe_4), 0.16 (s, 9H, SiMe_3), 1.48 (s, 6H, $\beta\text{-Cp}^\#\text{Me}$), 1.53 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.61 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.79 (s, 6H,

γ -Cp[#]Me), 1.90 (s, 6H, β -AdH), 1.99 (br s, 3H, γ -AdH), 2.64 (s, 6H, Anilin-Me₂), 6.64 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, Anilin-*m*-PhH), 6.71 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, Anilin-*p*-PhH), 7.19 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, Anilin-*o*-PhH), 7.28-7.33 (m, 6H, *m*-/*p*-PhH), 7.73-7.78 (m, 4H, *o*-PhH) ppm.

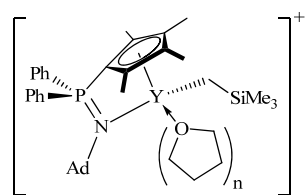
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = -0.1 (s, SiMe₄), 4.5 (s, SiMe₃), 11.1 (s, γ -Cp[#]Me), 13.8 (s, β -Cp[#]Me), 30.5 (s, γ -AdC), 36.1 (s, δ -AdC), 36.4 (s, Lu-CH₂), 40.2 (s, Anilin-Me₂), 47.5 (d, ³J_{CP} = 8.2 Hz, β -AdC), 55.4 (d, ²J_{CP} = 6.7 Hz, α -AdC), 89.2 (d, ¹J_{CP} = 123.1 Hz, α -Cp[#]C), 113.0 (s, Anilin-*m*-PhC), 116.9 (s, Anilin-*p*-PhC), 124.7 (br d, β -Cp[#]C), 125.1 (br m, *ipso*-C₆F₅), 126.5 (d, ³J_{CP} = 13.7 Hz, γ -Cp[#]C), 129.1 (d, ⁴J_{CP} = 12.1 Hz, *p*-PhC), 129.3 (s, Anilin-*o*-PhC), 132.5 (d, ¹J_{CP} = 83.5 Hz, *ipso*-PhC), 133.1 (br d, *m*-PhC), 134.0 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, *o*-PhC), 137.0 (dm, ¹J_{CF} = 245.4 Hz, *m*-C₆F₅), 138.9 (dtm, ¹J_{CF} = 244.8 Hz, ²J_{CF} = 27.3 Hz, *p*-C₆F₅), 149.1 (dm, ¹J_{CF} = 241.6 Hz, *o*-C₆F₅), 151.1 (s, Anilin-*ipso*-PhC) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = 13.5 (s) ppm.

¹⁹F-NMR (376.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = -167.3 (br s, 8F, *m*-PhF), -163.6 (br t, ³J_{FF} = 18.4 Hz, 4F, *p*-PhF), -132.2 (br s, 8F, *o*-PhF) ppm.

¹¹B-NMR (128.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = -16.3 (br s) ppm.

Darstellung von [$\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^\#\text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{]}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (72)



Gemäß AAV 10 wurden 27.02 mg [$\{\text{Cp}^\#\text{PPhNAd}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (**11**, 37.6 μmol , 1.00 eq) mit 29.94 mg [$\text{PhNHMe}_2\text{]}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (37.4 μmol , 0.99 eq) umgesetzt.

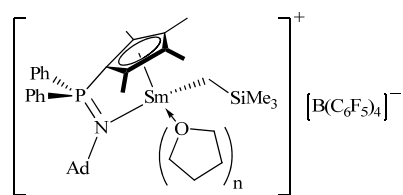
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = -0.72 (d, 2H, ²J_{HY} = 3.5 Hz, Y-CH₂), 0.00 (s, 12H, SiMe₄), 0.17 (s, 9H, SiMe₃), 1.49 (s, 6H, β -Cp[#]Me), 1.53 (d, Kopplung überlagert, 3H, δ -AdH), 1.61 (d, ²J_{HH} = 12.2 Hz, 3H, δ -AdH), 1.77 (s, 6H, γ -Cp[#]Me), 1.90 (s, 6H, β -AdH), 1.99 (s, 3H, γ -AdH), 2.62 (s, 6H, Anilin-Me₂), 6.63-6.66 (m, 2H, Anilin-*m*-PhH), 6.70-6.75 (m, 1H, Anilin-*p*-PhH), 7.17-7.32 (m, 6H, *m*-/*p*-PhH, überlagert, 2H, Anilin-*o*-PhH), 7.72-7.79 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (4k, 62.9 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = 0.0 (s, SiMe₄), 4.4 (s, SiMe₃), 11.1 (d, ⁴J_{CP} = 1.6 Hz, γ -Cp[#]Me), 13.8 (s, β -Cp[#]Me), 30.6 (s, γ -AdC), 35.1 (d, ¹J_{CY} = 51.0 Hz, Y-CH₂), 36.3 (s, δ -AdC), 40.2 (s, Anilin-Me₂), 47.7 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, β -AdC), 55.3 (d, ²J_{CP} = 7.0 Hz, α -AdC), 90.7 (d, ¹J_{CP} = 123.8 Hz, α -Cp[#]C), 113.0 (s, Anilin-*m*-PhC), 116.9 (s, Anilin-*p*-PhC), 124.2 (br m, *ipso*-C₆F₅), 125.6 (d, ²J_{CP} = 11.2 Hz, β -Cp[#]C), 126.5 (d, ³J_{CP} = 13.7 Hz, γ -Cp[#]C), 129.0 (d, ⁴J_{CP} = 12.1 Hz, *p*-PhC), 129.2 (s, Anilin-*o*-PhC), 132.9 (d, ¹J_{CP} = 82.9 Hz, *ipso*-PhC), 132.9 (d, ³J_{CP} = 2.7 Hz, *m*-PhC), 133.8 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, *o*-PhC), 136.9 (dm, ¹J_{CF} = 251.1 Hz, *m*-C₆F₅), 138.8 (dm, ¹J_{CF} = 246.0 Hz, *p*-C₆F₅), 149.0 (dm, ¹J_{CF} = 241.3 Hz, *o*-C₆F₅), 151.2 (s, Anilin-*ipso*-PhC) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = 13.0 (s) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = -168.1 (t, ³J_{FF} = 17.9 Hz, 8F, *m*-PhF), -164.3 (t, ³J_{FF} = 20.6 Hz, 4F, *p*-PhF), -133.0 (d, ³J_{FF} = 9.1 Hz, 8F, *o*-PhF) ppm.

¹¹B-NMR (128.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): δ = -16.3 (br s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PNAd}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (73)


Gemäß AAV 10 wurden 31.48 mg $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^\text{Ph} \text{N}^\text{Ad}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**13**, 40.4 μmol , 1.00 eq) mit 32.35 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (40.4 μmol , 1.00 eq) umgesetzt.

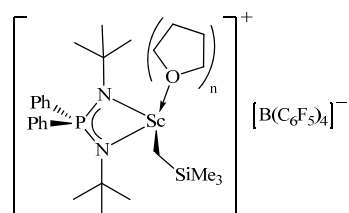
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -1.13$ (br s, 6H, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{Me}$), -0.61 (br s, 6H, $\beta\text{-AdH}$), 0.00 (s, 12H, SiMe_4), 0.72 (s, 9H, SiMe_3), 0.75 (Signal überlagert, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.04 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 3H, $\delta\text{-AdH}$), 1.19 (s, 3H, $\gamma\text{-AdH}$), 2.64 (s, 6H, Anilin- Me_2), 6.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, Anilin- $m\text{-PhH}$), 6.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, Anilin- $p\text{-PhH}$), 7.18 (Signal überlagert, 2H, Anilin- $o\text{-PhH}$), 7.58 (br s, 6H, $m\text{-}/p\text{-PhH}$), 8.53 (br s, 4H, $o\text{-Ph}$) ppm. Die Signale für die Protonen der Sm- CH_2 und der $\beta\text{-Cp}^\# \text{Me}$ -Gruppe konnte nicht beobachtet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (5k, 100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -0.1$ (s, SiMe_4), 2.2 (s, SiMe_3), 10.5 (s, $\text{Cp}^\# \text{Me}$), 29.4 (s, $\gamma\text{-AdC}$), 35.5 (s, $\delta\text{-AdC}$), 40.2 (s, Anilin- Me_2), 44.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $\beta\text{-AdC}$), 57.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, $\alpha\text{-AdC}$), 113.0 (s, Anilin- $m\text{-PhC}$), 116.9 (s, Anilin- $p\text{-PhC}$), 125.0 (br m, $ipso\text{-C}_6\text{F}_5$), 129.3 (s, Anilin- $o\text{-PhC}$), 129.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, $p\text{-PhC}$), 133.3 (s, $m\text{-PhC}$), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $m\text{-PhC}$), 136.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 242.5$ Hz, $m\text{-C}_6\text{F}_5$), 138.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 247.1$ Hz, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), 149.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 243.4$ Hz, $o\text{-C}_6\text{F}_5$), 151.1 (s, Anilin- $ipso\text{-PhC}$) ppm. Trotz Langzeitmessung mit 5000 Scans konnten die Signale der quartären Kohlenstoffatome am Cp-Ring (α -, β -, $\gamma\text{-Cp}^\# \text{C}$) und der $ipso\text{-C}_6\text{F}_5$ - und Sm- CH_2 -Kohlenstoffatome nicht gefunden werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = 28.8$ (s) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -167.1$ (br s, 8F, $m\text{-PhF}$), -163.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.6$ Hz, 4F, $p\text{-PhF}$), -132.1 (br s, 8F, $o\text{-PhF}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -16.2$ (br s) ppm.

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}t\text{BuNPh}_2\text{PN}t\text{Bu}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (74)³²


Gemäß AAV 10 wurden 30.73 mg $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**28**, 56.2 μmol , 1.00 eq) mit 44.06 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (55.0 μmol , 0.98 eq) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = 0.00$ (s, 12H, SiMe_4), 0.17 (s, 9H, SiMe_3), 0.23 (s, 2H, Sc- CH_2), 0.89 (s, 18H, $t\text{BuH}$), 2.63 (s, 6H, Anilin- Me_2), 6.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, Anilin- $m\text{-PhH}$), 6.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, Anilin- $p\text{-PhH}$), 7.18 (d, von Benzol überlagert, 2H, Anilin- $o\text{-PhH}$), $7.32\text{--}7.37$ (m, 6H, $o\text{-}/p\text{-PhH}$), $7.86\text{--}7.91$ (m, 4H, $m\text{-PhH}$) ppm.

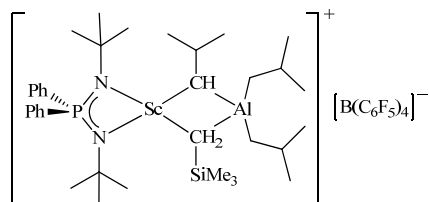
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = -0.1$ (s, SiMe_4), 3.7 (s, SiMe_3), 33.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, $t\text{BuC}_\text{Me}$), 40.2 (s, Anilin- Me_2), 47.5 (br s, Sc- CH_2), 55.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.10$ Hz, $t\text{BuC}_\text{q}$), 113.0 (s, Anilin- $m\text{-PhC}$), 116.9 (s, Anilin- $p\text{-PhC}$), 125.2 (br m, $ipso\text{-C}_6\text{F}_5$), 128.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, $p\text{-PhC}$), 129.3 (s, Anilin- $o\text{-PhC}$), 132.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.5$ Hz, $ipso\text{-PhC}$), 132.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $m\text{-PhC}$), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, $o\text{-PhC}$), 137.1 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 247.8$ Hz, $m\text{-C}_6\text{F}_5$), 139.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 244.7$ Hz, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), 149.15 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 241.1$ Hz, $o\text{-C}_6\text{F}_5$), 151.1 (s, Anilin- $ipso\text{-PhC}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$, 6:1): $\delta = 22.3$ (s) ppm.

¹⁹F-NMR (376.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): $\delta = -167.2$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 17.8$ Hz, 8F, *m*-PhF), -163.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 4F, *p*-PhF), -132.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 10.4$ Hz, 8F, *o*-PhF) ppm.

¹¹B-NMR (128.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): $\delta = -16.3$ (s) ppm.

Darstellung von $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-CH}_2\text{CHMe}_2)\text{Al}(i\text{Bu})_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (77)³²



Gemäß AAV 10 wurden 21.25 mg $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**28**, 38.9 μmol , 1.00 eq) mit 32.37 mg $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (40.0 μmol , 1.00 eq) umgesetzt. Dann wurden 0.22 mL (320.0 μmol , 8.00 eq) einer Lösung von TIBA in Benzol-*d*₆ (1.426 M) hinzugegeben. Die Lösung wurde gut durchgemischt und eine Stunde stehen gelassen bevor das NMR aufgenommen wurde.

¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): $\delta = -0.89$ (s, 2H, $-\mu\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$), -0.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, $-\mu\text{-CH}_2\text{-CHMe}_2$), 0.00 (s, 12H, SiMe₄), 0.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, koordin. TIBA-CH₂ + TIBA-CH₂), 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 1.07 (s, 18H, *i*BuH), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 18H, koordin. TIBA-CH₃), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 18H, TIBA-CH₃), 2.04 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, koordin. TIBA-CH + TIBA-CH), 2.63 (s, 6H, Anilin-Me₂), 6.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.20$ Hz, 2H, Anilin-*m*-PhH), 6.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, Anilin-*p*-PhH), 7.16-7.19 (von Benzol überlagert, 2H, Anilin-*o*-PhH), 7.22-7.29 (m, 6H, *o*/*p*-PhH), 7.72-7.82 (m, 4H, *m*-PhH) ppm. Durch die Überlagerung der TIBA-Signale waren die Signale für die koordin. TIBA-CH und CH₂-Protonen nicht genauer bestimmbar.

¹³C-NMR (62.9 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): $\delta = -3.0$ (s, $-\mu\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$), 0.0 (s, SiMe₄), 3.2 (s, SiMe₃), 23.5 (s, TIBA-CH₂), 27.2 (s, TIBA-CH), 28.9 (s, TIBA-CH₃), 34.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, *i*BuC_{Me}), 37.3 (br s, $-\mu\text{-CH}_2\text{-CHMe}_2$), 40.3 (s, Anilin-Me₂), 54.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, *i*BuC_q), 113.0 (s, Anilin-*m*-PhC), 116.9 (s, Anilin-*p*-PhC), 129.3 (s, Anilin-*o*-PhC), 128.9 (s, *ipso*-PhC), 132.9 (m, *o*/*p*-PhC), 133.2 (m, *m*-PhC), 137.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 244.5$ Hz, *m*-C₆F₅), 138.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 245.9$ Hz, *p*-C₆F₅), 149.1 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 238.1$ Hz, *o*-C₆F₅), 151.1 (s, Anilin-*ipso*-PhC) ppm. Die Signale der Phenylgruppen des Liganden waren nur im HMQC-Spektrum zu erkennen. Das Signal des *ipso*-C₆F₅-Kohlenstoffatoms konnte nicht gefunden werden. Durch die Überlagerung der TIBA-Signale waren zudem die Signale der koordin. TIBA-CH₃- und CHMe₂-Gruppen nicht genau bestimmbar.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 6:1): $\delta = 18.0$ (s, ca. 50%ige Reinheit) ppm.

7.17 Katalytische Anwendungen

7.17.1 Olefinhydroaminierung

Typische katalytische Reaktion im NMR-Maßstab:

In der *Glovebox* wurden 5 mol% Präkatalysator (0.030 mmol) und 8.0 mg Ferrocen (43.0 μmol) als interner Standard abgewogen und mit 2·0.3 mL C₆D₆ in ein Teflon-(Young-)NMR-Röhrchen überführt. An der SCHLENCK-line wurde, während die Benzollösung bei ca. -60 °C eingefroren war, das NMR-Röhrchen evakuiert und mit Argon befüllt. Das Substrat (0.60 mmol) wurde unter Argonstrom auf die feste Lösung gespritzt. Die Probe wurde unter Argon bei -78 °C gehalten, bis die Messung begann. Die Probe wurde zum Schmelzen gebracht und geschüttelt kurz bevor sie in das BRUKER AVANCE DRX400 Spektrometer

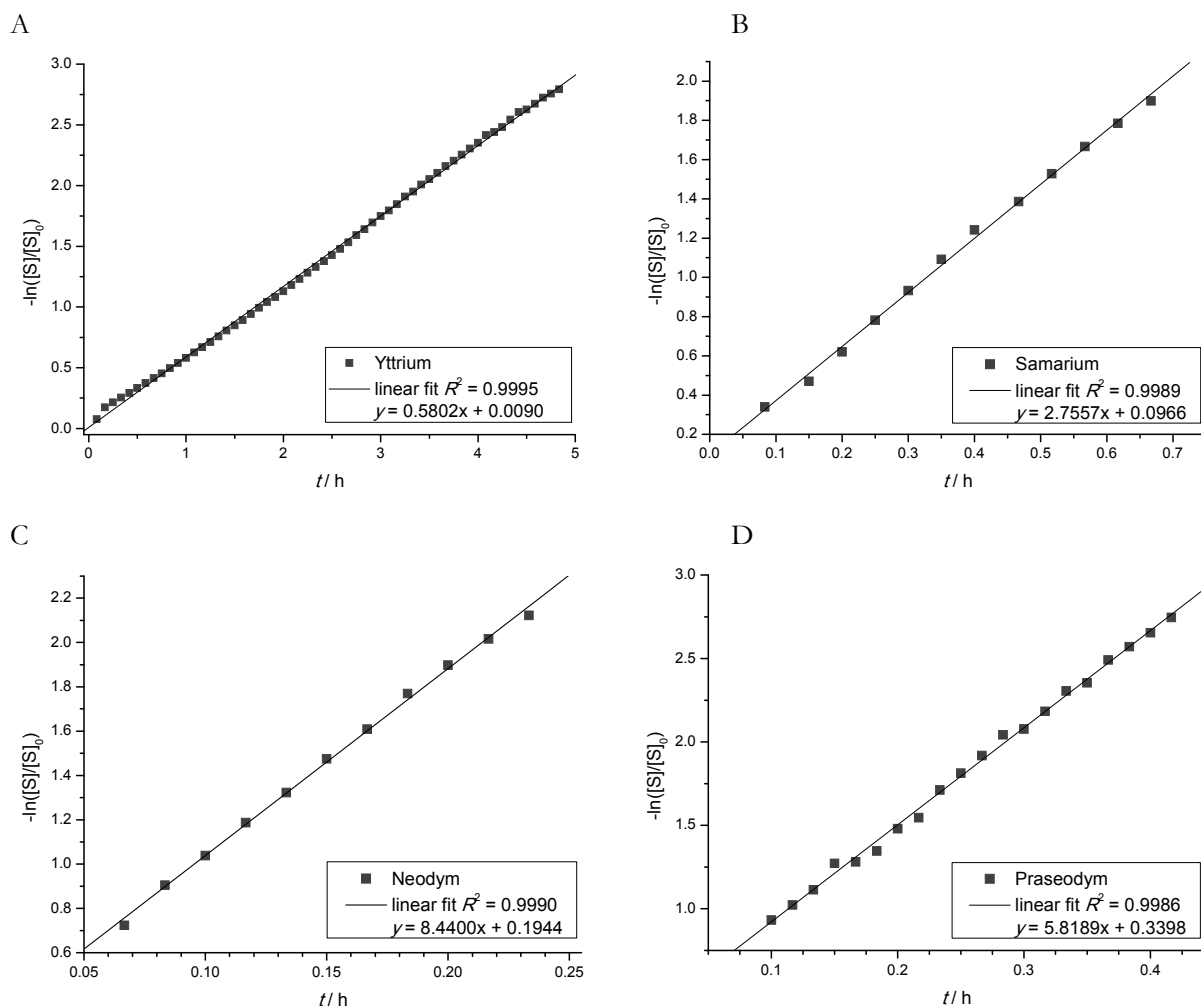
(bei 300 K oder 333 K) platziert wurde. Der Umsatz wurde durch die Integration des abnehmenden olefinischen Signals des Substrats, relativ zum internen Standard Ferrocen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die NMR-Spektren wurden in Zeitintervallen von 1, 3, oder 5 Minuten aufgenommen. Für die Messungen wurde ein Programm mit 4 Scans pro Zeitintervall und 5 s Verzögerung verwendet, um eine akkurate Integration zu ermöglichen.

Tabelle 2: Katalytische intramolekulare Hydroaminierung/Zyklisierung.

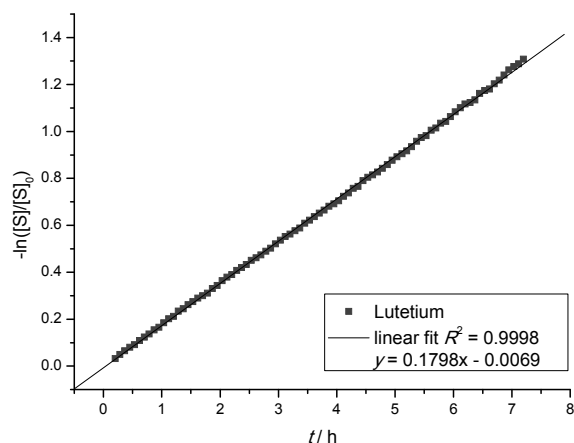
Präkat. (mol%)	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μmol]	T (°C)	t (h)	Umsatz (%)
2 (5.8)	20.20	30.00	27	15.75	36 ^a
2 (6.0)	20.73	30.49	60	14.19	>92
3 (5.0)	17.69	29.79	27	4.58	>93
3 (5.0)	17.63	29.68	60	1.37	>92
5 (5.0)	19.41	29.62	27	0.98	>93
6 (5.3)	19.66	30.29	27	0.47	>93
7 (5.3)	19.30	29.88	27	0.40	>93

^a Reaktion abgebrochen.

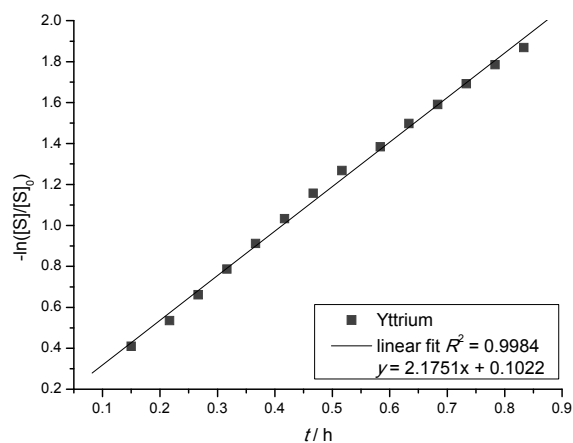
$-\ln([S]/[S]_0)$ als Funktion der Zeit für die Hydroaminierung/Zyklisierung von 1-Amino-2,2-dimethyl-4-penten (**S1**) durch die Präkatalysatoren $[\{\text{Cp}^*\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ bei 27 °C (A: Ln = Y (**3**); B: Ln = Sm (**5**); C: Ln = Nd (**6**); D: Ln = Pr (**7**)) und bei 60 °C (E: Ln = Lu (**2**); F: Ln = Y (**3**)) in C_6D_6 . Die Gerade repräsentiert die Annäherung des kleinsten Fehlerquadrats zu den Datenpunkten:



E



F



7.17.2 Isopren-Polymerisation

Isopren wurde 48 h über CaH_2 -Pulver getrocknet und danach destilliert, die Lagerung fand bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Die Polymerisationen wurden in breiten (ϕ : 4 cm) Zentrifugenschlenks (Fa. NORMAG) ausgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 500 Umdrehungen/min (2 cm Rührfisch) gerührt. Alle Polymerisationen wurden mit 1 mL Isopren (10 mmol) in insgesamt 10 mL Lösungsmittel ($c = 1\text{ mol/L}$) durchgeführt. Um die Polymerisation abubrechen, wurde feuchtes Toluol hinzugegeben und das Reaktionsgemisch in 100 mL salzsaures Ethanol mit wenig 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gegeben. Wenn die Reaktionslösung zu einem festen Gel erstarrt war wurde dies mit etwas Toluol wieder angelöst. Das Polymer wurde mit Ethanol gewaschen und bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Polymerisation in Toluol I:

Die SEM-Komplexe ($10\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 eq) sowie $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($10\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 eq) wurden in der *Glovebox* abgewogen und in 5.8 mL Toluol gelöst. An der SCHLENCK-*line* wurden 0.17 mL einer Lösung von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (0.581 M in Toluol, $99.97\text{ }\mu\text{mol}$, 10 eq) zugetropft. Nach etwa 30 min wurde die Polymerisation durch Zugabe von 1.0 mL Isopren (10.0 mmol, 1000 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei RT gerührt.

Tabelle 3: Einwaagen der Isoprenpolymerisation in Toluol.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μ mol]	m _{Borat} [mg]	n _{Borat} [μ mol]	n _{Kat} / n _{Borat}	n _{Kat} / n _{Isopren}
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	6.00	10.94	7.98	9.96	1:0.91	1:914
[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	4.48	10.08	8.24	10.29	1:1.02	1:992
[{NPN ₂ }Y(CH ₂ SiMe ₃)] (30)	8.75	9.73	7.96	9.93	1:1.02	1:1028
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	3.76	5.58	4.04	5.04	1:0.90	1:1792
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	7.39	10.29	8.34	10.41	1:1.01	1:972
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	7.01	9.73	7.48	9.34	1:0.96	1:1028
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	7.92	10.00	8.42	10.51	1:1.01	1:1000
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	7.65	9.89	15.60	19.48	1:1.97	1:1011
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	6.92	8.99	8.22	10.26	1:1.14	1:1112
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (1)	5.96	10.84	8.10	10.11	1:0.93	1:923
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (3)	6.06	10.22	8.27	10.32	1:1.01	1:978
[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (16)	7.36	10.31	8.73	10.90	1:1.06	1:970
[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (16)	6.97	9.76	7.82	9.76	1:1.00	1:1025
[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (18)	7.39	8.70	8.27	10.32	1:1.19	1:1149

Tabelle 4: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation in Toluol.

Präkatalysator	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	106 ^a	46	26	27	1
[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	105 ^a	70	15	15	0
[{NPN ₂ }Y(CH ₂ SiMe ₃)] (30)	-	-	-	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	3 ^b	-	-	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	38	58	20	21	1
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	32	61	21	18	1
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	27	74	13	12	1
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	20	71	19	9	2
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	22	76	12	11	1
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (1)	-	-	-	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (3)	2 ^b	-	-	-	-
[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (16)	54	64	19	17	1
[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (16)	30	57	21	21	2
[{Cp TM P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (18)	-	-	-	-	-

Die Anteile an unterschiedlich verknüpftem Polyisopren wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; Die Polymere lösten sich nicht vollständig in THF, daher wurden keine GPC-Spektren aufgenommen; ^a Die Ausbeute über 100% ist darauf zurückzuführen, dass das Isopren volumetrisch abgemessen wurde und zum Zeitpunkt der Abmessung auf -80 °C heruntergekühlt war; ^b Ausbeute zu gering für ¹H-NMR-spektroskopische Analyse.

Polymerisation in Toluol II:

Der SEM-Komplex (10 μ mol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 6.1 mL Toluol gelöst. An der SCHLENCK-*line* wurde dieser mit 1.0 mL Isopren (10.0 mmol, 1000 eq) versetzt. Anschließend wurden 3.65 mL einer Lösung von [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (2.738 M in Toluol, 10 μ mol, 1.00 eq) zugetropft, und die Polymerisation durch die Zugabe von 0.27 mL einer Lösung von Al*i*Bu₃ (0.37 M in Toluol, 100 μ mol, 100 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt.

Tabelle 5: Einwaagen und Ergebnisse der Isoprenpolymerisation in Toluol.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μ mol]	n _{Kat} / n _{Isopren}	RT [°C]	Ausbeute (%)
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	5.46	9.98	1:1000	22	89

Das Polymer löste sich nicht vollständig in THF, daher wurde kein GPC-Spektrum aufgenommen;
Das Polymer löste sich nicht vollständig in CDCl₃, daher konnten die Anteile an unterschiedlich verknüpftem Polyisopren mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden.

Polymerisation in Chlorbenzol:

Der SEM-Komplex (10 μ mol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 8.2 mL Chlorbenzol gelöst. An der SCHLENCK-line wurde dieser mit 1.0 mL Isopren (10.0 mmol, 1000 eq) versetzt. Anschließend wurden 1.5 mL einer Lösung von [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (6.7 M in Chlorbenzol, 10 μ mol, 1.00 eq) zugetropft, und die Polymerisation durch die Zugabe von 0.27 mL einer Lösung von Al_iBu₃ (0.37 M in Toluol, 100 μ mol, 100 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt.

Tabelle 6: Einwaagen der Isoprenpolymerisation in Chlorbenzol.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μ mol]	n _{Kat} / n _{Isopren}	RT [°C]
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	5.46	9.98	1:1000	22
[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	6.61	9.96	1:1002	21
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	6.73	9.99	1:1001	22
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (10)	8.07	10.03	1:997	22
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	7.20	10.03	1:997	22
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	7.79	10.00	1:1000	22
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	7.75	10.00	1:1000	22
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	7.79	10.06	1:994	22

Tabelle 7: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation in Chlorbenzol.

Präkatalysator	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	105 ^a	74	14	12	0
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	28	56	22	22	0
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (10)	22	37	29	33	1
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	6	66	18	15	0
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	1	45	52	3	0
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	1	57	34	9	0
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	1	34	53	6	7

Die Anteile an unterschiedlich verknüpftem Polyisopren wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; ^a die Ausbeute über 100% ist darauf zurückzuführen, dass das Isopren volumetrisch abgemessen wurde und zum Zeitpunkt der Abmessung auf –80 °C heruntergekühlt war.

Tabelle 8: GPC-Ergebnisse der [{NPN}Y(CH₂SiMe₃)₂(thf)] (**29**)-katalysierten Darstellung von Polyisopren.

Präkatalysator	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	1.36·10 ⁵	3.09·10 ⁵	2.27

GPC: THF.

7.17.3 Styrol-Polymerisation

Styrol wurde 48 h über CaH_2 getrocknet und danach destilliert (25 °C, 8.5 mbar), die Lagerung fand bei –80 °C statt. Die Polymerisationen wurden in breiten (ϕ : 4 cm) Zentrifugenschlenks (Fa. NORMAG) ausgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 500 Umdrehungen/min (2 cm Rührfisch) gerührt. Alle Polymerisationen wurden mit 0.57 mL Styrol (5.0 mmol, 500.0 eq) in insgesamt 5 mL Lösungsmittel ($c = 1 \text{ mol/L}$) durchgeführt. Um die Polymerisation abubrechen wurde feuchtes Toluol hinzugegeben und das Polymer wurde in 100 mL Methanol ausgefällt. Das Polymer wurde mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Der SEM-Komplex (10 μmol , 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 3.5 mL Chlorbenzol gelöst. An der SCHLENCK-*line* wurde dieser mit 0.14 mL einer Lösung von $\text{Al}(\text{Bu})_3$ (0.37 M in Toluol, 50 μmol , 5.0 eq) versetzt. Anschließend wurden 1.52 mL einer Lösung von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (6.580 M in Chlorbenzol, 10 μmol , 1.00 eq) zugetropft, und die Polymerisation durch die Zugabe von 0.57 mL Styrol (5.0 mmol, 500.0 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 20.5 h bei RT (22 °C) gerührt.

Die analoge Durchführung ohne $\text{Al}(\text{Bu})_3$ führte zu keinem Polymer. Die analoge Durchführung in Toluol mit einer Lösung von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.738 M in Toluol) mit und ohne Zugabe von $\text{Al}(\text{Bu})_3$ führten ebenfalls zu keinem Polymer.

Tabelle 9: Einwaagen und Ergebnisse der Styrol-Polymerisation.

Präkatalysator	m_{Kat} [mg]	n_{Kat} [μmol]	$n_{\text{Kat}} / n_{\text{Styrol}}$	Ausbeute (%)
$[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)	5.46	9.99	1:496	15
$[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29)	6.70	10.10	1:491	3

7.17.4 Methylmethacrylat-Polymerisation

Methylmethacrylat wurde 48 h über CaH_2 getrocknet und danach umkondensiert, die Lagerung fand bei –30 °C im Dunkeln statt. Die Polymerisationen wurden in breiten (ϕ : 4 cm) Zentrifugenschlenks (Fa. NORMAG) ausgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 500 Umdrehungen/min (2 cm Rührfisch) gerührt. Der SEM-Komplex (15 μmol , 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 5 mL Toluol ($c = 1 \text{ mol/L}$) gelöst. An der SCHLENCK-*line* wurde die Polymerisation durch die schnelle Zugabe von 0.48 mL MMA (5.0 mmol, 300 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei RT (22 °C) gerührt. Um die Polymerisation abubrechen wurde feuchtes Toluol hinzugegeben und das Polymer in 100 mL Methanol bei 0 °C ausgefällt. Das Polymer wurde mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Tabelle 10: Einwaagen und Ergebnisse der MMA-Polymerisation.

Präkatalysator	m_{Kat} [mg]	n_{Kat} [μmol]	$n_{\text{Kat}} / n_{\text{MMA}}$	Ausbeute (%)	Taktizität (mm/mr/rr) ^a
$[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28)	7.98	14.60	1:308	2	41/26/33
$[\{\text{NPN}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (29)	10.17	15.35	1:294	4	18/24/58
$[\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (30)	12.50	15.04	1:300	13	7/26/67
$[\{\text{NPN}\}\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (44)	7.99	15.12	1:298	1 ^b	-

^a Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt, m: *meso*-, r: racemisch-, mm: isotaktische, mr: ataktische, rr: syndiotaktische Diade; ^b Ausbeute ist zu gering für ^1H -NMR-spektroskopische Analyse.

7.17.5 L,L-Dilactid-Polymerisation

L,L-Dilactid wurde bei 105 °C im Feinvakuum sublimiert und anschließend in Toluol umkristallisiert, filtriert, mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Die Lagerung fand bei RT in der *Glovebox* statt. Die Polymerisationen wurden in breiten (ϕ : 4 cm) Zentrifugenschlenks (Fa. NORMAG) ausgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 500 Umdrehungen/min (2 cm Rührfisch) gerührt.

Die Probenvorbereitung für die GPC-Messung erfolgte durch erneutes Auflösen von etwa 100 mg Polymer in 2 mL THF, anschließender Filtration über einen 0.45 μ m Spritzenfilter und erneutem Ausfällen in 20 mL auf 0 °C gekühltem Methanol. Nach 14 h wurde das Polymer abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Polymerisation in THF:

Der SEM-Komplex (10 μ mol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 3 mL THF ($c = 0.5$ mol/L) gelöst. An der SCHLENCK-*line* wurde die Polymerisation durch die schnelle Zugabe von 3 mL einer Lösung von L,L-Dilactid (0.992 M in THF, 3.0 mmol, 300 eq) gestartet. Die Reaktion wurde bei 30 °C unterschiedlich lange gerührt. Um die Polymerisation abubrechen wurden ca. 2 mL feuchtes Toluol hinzugegeben und das Polymer in 100 mL auf 0 °C gekühltem Methanol ausgefällt. Nach 14 h wurde das Polymer filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Tabelle 11: Einwaagen und Ergebnisse der ROP von L,L-Dilactid in THF.

Präkatalysator	m_{Kat} [mg]	n_{Kat} [μ mol]	$n_{\text{Kat}} / n_{\text{LA}}$	t (h)	Ausbeute (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	5.64	10.03	1:299	3	60	$8.75 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^5$	1.42
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	5.30	9.70	1:309	24	84	$7.35 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^5$	1.43
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	7.22	10.00	1:300	1	-	-	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	6.99	9.71	1:309	3	13	$7.82 \cdot 10^4$	$1.19 \cdot 10^5$	1.52
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	7.50	10.43	1:288	3	10	- ^a	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	6.69	9.90	1:303	48	50	- ^a	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	7.59	9.86	1:304	1	-	-	-	-

GPC: THF, ^a GPC-Messung konnte nicht durchgeführt werden.

Polymerisation in Toluol/THF:

Der SEM-Komplex (10 μ mol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 3 mL Toluol ($c = 0.5$ mol/L) gelöst. An der SCHLENCK-*line* wurde die Polymerisation durch die schnelle Zugabe von 3 mL einer Lösung von L,L-Dilactid (0.992 M in THF, 3.0 mmol, 300 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt. Um die Polymerisation abubrechen wurden ca. 2 mL feuchtes Toluol hinzugegeben und das Polymer in 100 mL auf 0 °C gekühltem Methanol ausgefällt. Nach 14 h wurde das Polymer filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Tabelle 12: Einwaagen und Ergebnisse der ROP von L,L-Dilactid in Toluol/THF.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μmol]	n _{Kat} / n _{LA}	T (°C)	Ausbeute (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	6.65	9.86	1 : 304	25	19	7.19·10 ⁴	1.25·10 ⁵	1.74
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Yb(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (12)	8.06	10.04	1 : 299	25	-	-	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	7.90	10.13	1 : 296	22	-	-	-	-

GPC: 5%-TFA in THF.

Polymerisation in Toluol I:

Der SEM-Komplex (10 μmol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 2 mL Toluol gelöst. 649 mg L,L-Dilactid (4.5 mmol, 300 eq) wurden ebenfalls in der *Glovebox* abgewogen und in 7 mL Toluol (c = 0.5 mol/L) suspendiert. An der SCHLENCK-*line* wurde die Polymerisation durch die schnelle Zugabe der Katalysator-Lösung in die Monomer-Suspension gestartet. Innerhalb von 2 min konnte aufgrund der hohen Viskosität nicht weiter gerührt werden. Nach 1 h bei RT wurde die Polymerisation durch die Zugabe von ca. 2 mL feuchtem Toluol beendet und das Polymer in 100 mL auf 0 °C gekühltem Methanol ausgefällt. Nach 14 h wurde das Polymer filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Tabelle 13: Einwaagen und Ergebnisse der ROP von L,L-Dilactid in Toluol.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μmol]	n _{Kat} / n _{LA}	Ausbeute (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	10.84	15.10	1 : 264	>75 ^a	6.62·10 ⁴	1.22·10 ⁵	1.84
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	11.51	14.86	1 : 269	98	7.82·10 ⁴	1.34·10 ⁵	1.71

GPC: 5%-TFA in THF; ^a Aufgrund der hohen Viskosität konnte das Produkt nicht vollständig aus dem Reaktionsgefäß entnommen und abgewogen werden.

Polymerisation in Toluol II:

Der SEM-Komplex (10 μmol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 2 mL Toluol gelöst. 649 mg L,L-Dilactid (4.5 mmol, 300 eq) wurden ebenfalls in der *Glovebox* abgewogen und in 20.5 mL Toluol (c = 0.2 mol/L) suspendiert. An der SCHLENCK-*line* wurde die Polymerisation durch die schnelle Zugabe der Katalysator-Lösung in die Monomer-Suspension gestartet. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt. Um die Polymerisation abubrechen wurden ca. 2 mL feuchtes Toluol hinzugegeben und das Polymer in 200 mL auf 0 °C gekühltem Methanol ausgefällt. Nach 14 h wurde das Polymer filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Tabelle 14: Einwaagen und Ergebnisse der ROP von L,L-Dilactid in Toluol.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μmol]	n _{Kat} / n _{LA}	Ausbeute (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	10.16	15.08	1:298	5	- ^a	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	10.13	15.03	1:299	6	- ^a	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (10)	11.97	14.89	1:302	77	1.32·10 ⁵	2.60·10 ⁵	1.96
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (10)	12.04	14.98	1:300	81	- ^c	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (10) ^b	10.10	12.56	1:358	63	8.86·10 ⁴	1.45·10 ⁵	1.63
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Yb(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (12)	12.02	14.99	1:300	35	5.91·10 ⁴	9.80·10 ⁴	1.65
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Yb(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (12)	12.08	15.06	1:299	41	- ^c	-	-
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	10.82	15.07	1:301	94	5.72·10 ⁴	9.68·10 ⁴	1.69
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	11.63	14.92	1:302	98	5.01·10 ⁴	8.04·10 ⁴	1.60
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	11.69	15.08	1:298	100	6.02·10 ⁴	9.57·10 ⁴	1.59
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	11.59	14.96	1:268	99	5.58·10 ⁴	8.87·10 ⁴	1.59
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (2)	10.24	15.059	1:299	90	- ^c	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (6)	9.83	15.148	1:297	94	- ^c	-	-

GPC: 5%-TFA in THF; ^a Die Probenmenge reichte nicht für eine GPC-Messung aus; ^b Äquivalente: Komplex:Dilactid = 1:358, ^c ~ 0.2 mol/L; ^c Eine GPC-Messung wurde nicht vorgenommen.

7.17.6 ε-Caprolacton-Polymerisation

ε-Caprolacton wurde 48 h über CaH₂ getrocknet und danach umkondensiert, die Lagerung fand bei RT statt. Die Polymerisationen wurden in breiten (ø: 4 cm) Zentrifugenschlenks (Fa. NORMAG) ausgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 500 Umdrehungen/min (2 cm Rührfisch) gerührt. Der SEM-Komplex (30 μmol, 1.0 eq) wurde in der *Glovebox* abgewogen und in 18 mL Toluol (c = 0.5 mol/L) gelöst. An der SCHLENCK-line wurde die Polymerisation durch die schnelle Zugabe von 1 mL ε-Caprolacton (9.0 mmol, 300 eq) gestartet. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt. Um die Polymerisation abzuberechnen wurde ca. 2 mL feuchtes Toluol hinzugegeben und das Polymer in 200 mL auf 0 °C gekühltem Methanol ausgefällt. Nach 14 h wurde das Polymer filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Die Probenvorbereitung für die GPC-Messung erfolgte durch erneutes Auflösen von etwa 100 mg Polymer in 2 mL THF, anschließender Filtration über einen 0.45 μm Spritzenfilter und erneutem Ausfällen in 20 mL auf 0 °C gekühltem Methanol. Nach 14 h wurde das Polymer erneut abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumofen 2 Tage lang getrocknet.

Tabelle 15: Einwaagen und Ergebnisse der Polymerisation von ε -Caprolacton.

Präkatalysator	m _{Kat} [mg]	n _{Kat} [μ mol]	n _{Kat} / n _{NCL}	T (°C)	Ausbeute (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (1)	16.45	29.92	1:301	23	98	- ^a	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (1)	16.54	30.08	1:299	23	97	- ^a	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (2)	20.38	29.98	1:300	24	96	6.44·10 ⁴	1.48·10 ⁵	2.29
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Yb(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (4)	20.40	30.10	1:299	26	98	6.64·10 ⁴	1.41·10 ⁵	2.12
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (3)	17.80	29.97	1:300	26	94	6.08·10 ⁴	1.43·10 ⁵	2.35
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (5)	19.55	29.83	1:302	24	100	7.67·10 ⁴	1.93·10 ⁵	2.52
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (6)	19.40	29.89	1:301	27	94	6.12·10 ⁴	1.33·10 ⁵	2.17
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (7)	19.49	30.18	1:298	24	102 ^b	1.18·10 ⁵	2.74·10 ⁵	2.32
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (9)	20.22	30.00	1:300	23	102 ^b	1.33·10 ⁵	3.07·10 ⁵	2.31
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (10)	24.57	30.56	1:295	22	91	3.50·10 ⁴	8.45·10 ⁴	2.42 ^c
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Yb(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (12)	23.98	29.90	1:301	22	94	5.87·10 ⁵	1.37·10 ⁵	2.13
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (11)	21.30	29.67	1:303	23	102 ^b	7.11·10 ⁵	1.25·10 ⁵	1.92
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (13)	23.41	30.41	1:296	22	94	5.51·10 ⁵	1.31·10 ⁵	2.38
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Nd(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (14)	23.52	30.34	1:296	24	90	7.65·10 ⁵	1.44·10 ⁵	1.88
[{Cp [#] P ^{Ph} N ^{Ad} }Pr(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (15)	23.00	29.70	1:303	24	90	3.21·10 ⁵	1.00·10 ⁵	3.12 ^d
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }ScPh ₂] (35)	16.26	30.43	1:296	22	98	- ^e	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }LuPh ₂] (36)	19.91	29.95	1:301	21	96	- ^e	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }YbPh ₂] (38)	19.62	29.60	1:304	21	93	- ^e	-	-
[{Cp [#] P ^{Me} N ^{Ad} }YPh ₂] (37)	17.09	29.79	1:302	21	97	- ^e	-	-
[{NPN}Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28)	16.54	30.23	1:312	22	98	4.01·10 ⁴	6.94·10 ⁴	1.73
[{NPN}Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (thf)] (29)	19.94	30.08	1:314	21	96	3.68·10 ⁴	7.56·10 ⁴	2.05
[{NPN} ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃)] (30)	25.06	30.15	1:313	21	93	3.38·10 ⁴	6.20·10 ⁴	1.83
[{NPN}Nd{N(SiMe ₃) ₂ } ₂] (43)	23.57	29.75	1:303	21	98	- ^c	-	-
[{NPN}Sm{N(SiMe ₃) ₂ } ₂] (44)	23.29	29.16	1:324	22	97	3.42·10 ⁴	6.84·10 ⁴	2.00
Sm{N(SiMe ₃) ₂ } ₃	18.72	29.65	1:319	22	98	5.16·10 ⁴	1.41·10 ⁵	2.74
Nd{N(SiMe ₃) ₂ } ₃	18.88	30.19	1:298	22	97	- ^a	-	-
Ce{N(SiMe ₃) ₂ } ₃	18.86	30.35	1:312	22	98	5.15·10 ⁴	1.30·10 ⁵	2.52

GPC: 5%-TFA in THF; ^a konnte nicht filtriert werden; ^b Ausbeuten über 100% sind auf unvollständige Trocknung, Wägefehler und das volumetrische Abmessen des Monomers zurückzuführen; ^c Signal hat eine Schulter; M_n/M_w kann nur als Näherung betrachtet werden; ^d Chromatogramm zeigte bimodale Verteilung; M_n/M_w kann nur als Näherung betrachtet werden; ^e Eine GPC-Messung wurde nicht vorgenommen.

7.18 Literaturverzeichnis

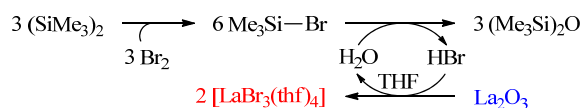
- (1) W. L. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4. Auflage, Elsevier, Burlington, **1996**.
- (2) N. K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (3) modifiziert nach: G. K. S. Prakash, M. A. Stephenson, J. G. Shih, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3215-3217.
- (4) L. Finger, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; betreuender Doktorand M. Elfferding.
- (5) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- (6) S. Ford, M. Hofman, C. P. Morley, J. L. Roberts, M. D. Vaira, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3990-3995.
- (7) T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- (8) G. W. Parshall, *Inorganic Syntheses*, Vol. XV, Wiley-VCH, New York, **1974**, 191-193; zur sachgemäßen Entsorgung von PMe_2Cl siehe: C. Miller, C. D. Miller, W. Rogers, Jr., L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 424-427.
- (9) J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 645-646.
- (10) L. Lochmann, J. Trevokal, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1-7.
- (11) M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *12*, 544-545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508-509.
- (12) a) O. Thomas, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**; b) U. Baisch, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1538-1548.
- (13) G. R. Willey, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3385-3393.
- (14) D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, C. D. P., A. Merigo, P. Biagini, G. Lugli, T. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 1-3.
- (15) K. Izod, S. T. Liddle, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 214-218.
- (16) A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- (17) W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1996**.
- (18) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- (19) R. Anwender, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858.
- (20) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070-1071.
- (21) G. W. Parshall, *Inorganic Syntheses*, Vol. XV, Wiley-VCH, New York, **1974**, 185-190.
- (22) G. Brauer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, Vol. 1, 2. Auflage, **1963**.
- (23) S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165-168.

- (24) a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- (25) Build: 6,5,97(20090227) © Bruker Optik GmbH **2009**.
- (26) M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-127.
- (27) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243.
- (28) K. A. Rufanov, M. V. Lomonosov State University of Moscow, *persönliche Mitteilungen*.
- (29) K. A. Rufanov, A. R. Petrov, V. V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- (30) H. Reuter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (31) S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.
- (32) N. Frank, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreuende Doktorandin N. K. Hangaly.

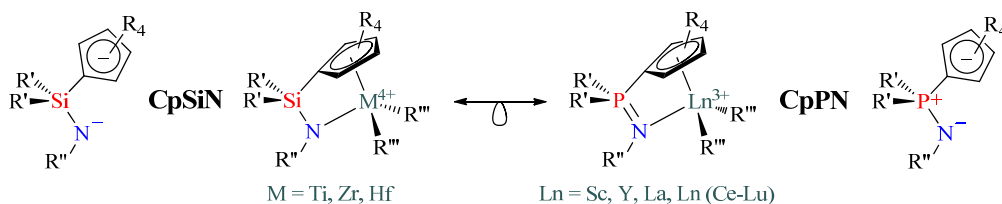
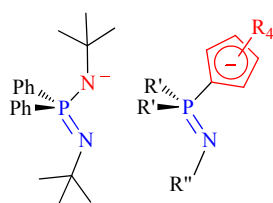
8 ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG

Die Organometallchemie der Seltenerdmetalle (SEM, Ln) befindet sich seit nunmehr 40 Jahren in einer rasanten Entwicklung. Die große Hoffnung auf mehr Nachhaltigkeit in der Nutzung unserer begrenzten Rohstoff-Ressourcen beruht unter anderem auf dem katalytischen Potential der SEM. Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese, Struktur, Spektroskopie sowie der gezielten Modifizierung neuartiger, meist paramagnetischer SEM-Komplexe und deren Einsatz in der metallorganischen Katalyse.

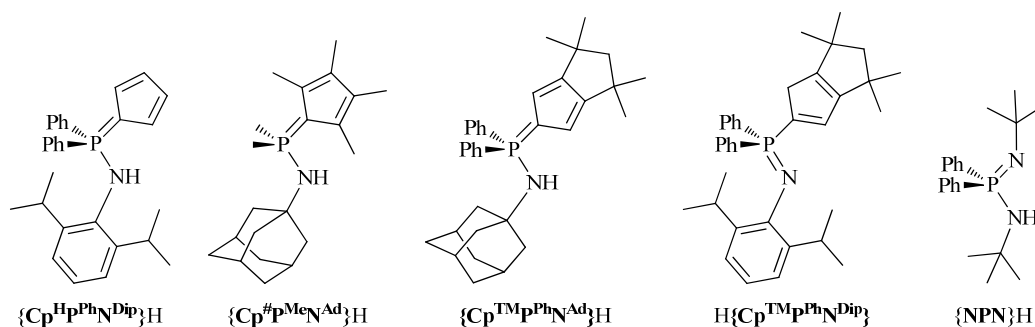
DIE SEM-HALOGENIDE sind die am häufigsten verwendeten Startmaterialien für die Darstellung von SEM-Komplexen. Die Chloride der SEM mit großem Ionenradius eignen sich durch ihre schlechte Löslichkeit für viele Reaktionen nur bedingt, jedoch sind die besser löslichen Bromide und Iodide der SEM meist nur aus den teuren Metallen darstellbar. In dieser Arbeit konnten neue Synthesen für die SEM-Bromide $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$, $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$ und $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$ sowie erstmals für ein SEM-Iodid $[\text{LaI}_3(\text{thf})_4]$ entwickelt und optimiert werden, die alle von den preiswerten SEM-Oxiden ausgehen.



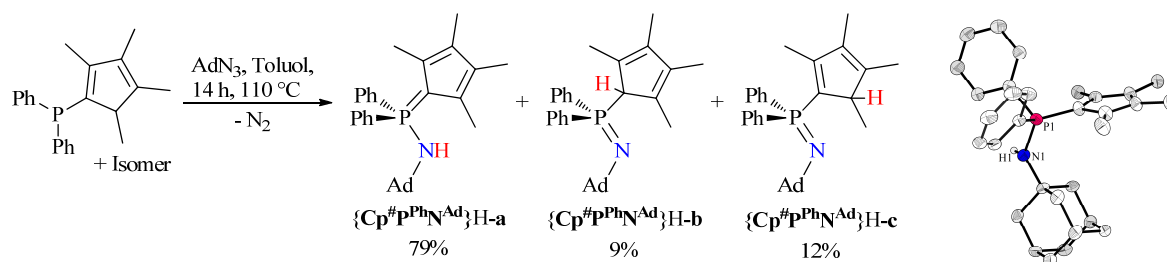
DIE IMINOPHOSPHONAMID-(NPN-) UND DIE CYCLOPENTADIENYL-PHOSPHAZEN-(CPPN-) LIGANDEN wurden in dieser Arbeit verwendet, um die großen SEM-Atome so abzuschirmen, dass sich definierte mononukleare Komplexe bilden können und gleichzeitig die Reaktivität auf ein oder zwei hochreaktive Metallalkyl- oder -amid-Funktionen fokussiert wird. Die beiden Liganden unterscheiden sich durch die anionische Gruppe, die an der Phosphazeneinheit gebunden ist (NR^- oder Cp^-). SEM-Verbindungen des monoanionischen $[\text{CpPN}]^-$ -Liganden stellen zudem eine in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelte neue Klasse von *Constrained-Geometry*- (CG-)Komplexen dar, die in isolobaler Beziehung zu den bekannten Cyclopentadienyl-silylamido-Komplexen der 4. Gruppe mit dem $[\text{CpSiN}]^{2-}$ -Ligandentyp stehen.



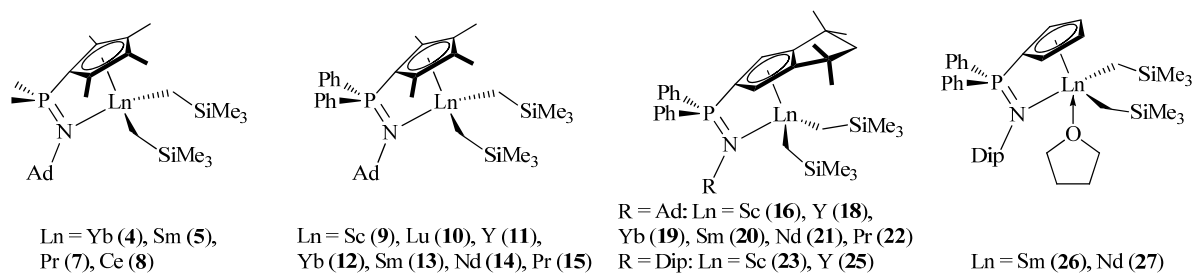
Folgende Liganden wurden durch STAUDINGER-Reaktion nach in der eigenen Arbeitsgruppe etablierten Synthesen dargestellt:



Am Beispiel der optimierten Synthese von $\{Cp^{#P^PhN^{Ad}}\}_3H$ sei gezeigt, dass die protonierte Form dieser Liganden in drei Isomeren (**a–c**) auftritt, wobei das thermodynamisch stabilste *P*-Cyclopentadienylidenphosphoran **a** aus dem Isomerengemisch einkristallin gewonnen werden kann.

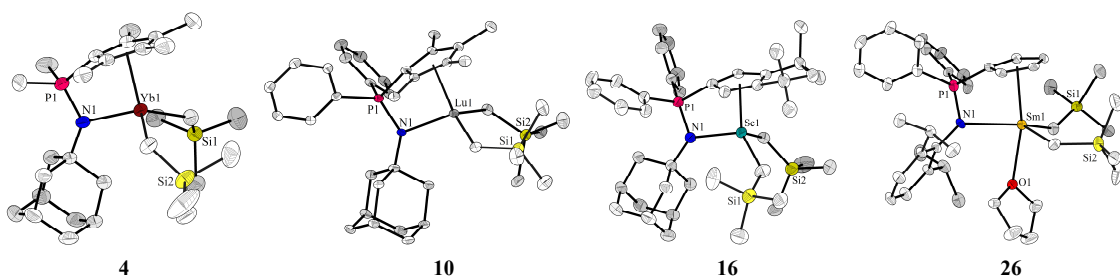


DIALKYL-CG-CPPN-KOMPLEXE der kleinen, mittleren und großen SEM-Ionen wurden mit Hilfe der einfachen *in situ*-Methode, die eine Deprotonierung und eine Salzeliminierung vereinigt, dargestellt. In dieser werden drei Äquivalente $LiCH_2SiMe_3$ als Base und als Nukleophil zu einer Mischung des protonierten CpPN-Liganden und des Etherates des SEM-Halogenids hinzugefügt. Dieses sehr simple Syntheseprotokoll, in dem die Isolierung der homoleptischen SEM-Alkyle oder des lithiierten Liganden unnötig ist, erlaubt die erfolgreiche Isolierung von hoch reaktiven Alkylkomplexen in hoher Ausbeute.

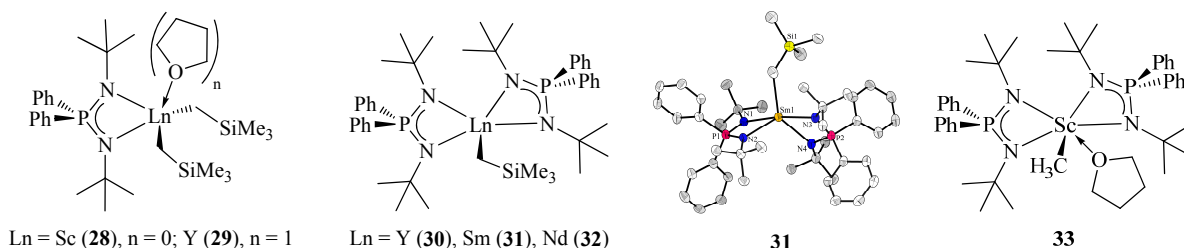


Die NMR-Spektroskopie wurde sowohl für die diamagnetischen als auch für die paramagnetischen Komplexe durchgeführt. Bei den $Cp^{#PN}$ - und Cp^{TMPN} -Komplexen war auch für die großen Kationen wie Praseodym oder Cer keine Koordination eines weiteren Donors wie THF zu beobachten. Im Gegensatz dazu wurde bei den Komplexen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $Cp^{HP^PhN^{Dip}}$ -Liganden eine THF-Koordination bei den Komplexen der Metalle Samarium und Neodym beobachtet. Im Vergleich zu den Übergangsmetallen weisen die NMR-Signale bei den Lanthanoiden sehr kleine Linienverbreiterung auf trotz der z. T. starken paramagnetischen Verschiebung der NMR-Signale. Die Verschiebung ist durch Pseudokontakt-Wechselwirkung geprägt und zum Abstand zwischen dem betreffenden Kern und dem paramagnetischen Zentrum umgekehrt proportional. Aus diesem Grund gelang durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie für die paramagnetischen Komplexe mit den $Cp^{#PN}$ - und Cp^{TMPN} -Liganden eine vollständige NMR-Signalzuordnung. Dabei wurde beobachtet, dass die Komplexe in Lösung stereochemisch recht rigide sind. Die Signale der Cer-, Praseodym-, Neodym-

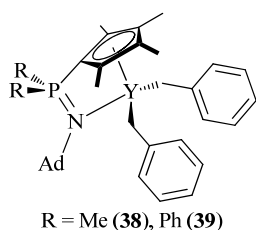
und Samarium-Verbindungen zeigten trotz der unterschiedlichen paramagnetischen Verschiebung der Protonensignale von bis zu 100 ppm eine ähnliche Signalabfolge. Die Spektren der Ytterbium-Komplexe, welche sich von +165 bis –250 ppm erstreckten, zeigten dagegen eine fast inverse Abfolge der NMR-Signale. Als Folge der Umkehr der effektiven Symmetrieachse des paramagnetischen Moments waren alle bei den anderen Komplexen tieffeldverschobenen Signale bei den analogen Yb-Komplexen hochfeldverschoben und umgekehrt. Viele der Komplexe (**4**, **6**, **9–11**, **16** und **26**) wurden strukturell charakterisiert. Die Cp[#]PN- und CpTMPN-Komplexe weisen eine starke Ln–N-Bindung (2.19–2.39 Å) auf, die fast rein kovalenter Natur ist. Dagegen zeigen die Cp^{HP}PhN^{Dip}-Komplexe aufgrund der geringeren Basizität des Liganden eine deutlich schwächere Ln–N-Bindung (2.47–2.57 Å). Alle CpPN-Komplexe haben einen relativ kleinen Cp_{zent}–Ln–N-Winkel (89–98°) verglichen mit den CpSiN-CG-Komplexen (93–104°).



DIE NPN-ALKYLKOMPLEXE konnten durch Reaktion der isolierten oder *in situ* hergestellten SEM-*tris*-Alkyle mit ein oder zwei Äquivalenten {NPN}H-Ligand synthetisiert und vollständig, z. T. inklusive Einkristallstrukturanalyse, charakterisiert werden. Komplexe **30–32** sowie Scandium-Komplex **28** lagern kein THF an, während der zu **28** analoge Yttrium-Komplex **29** mit einem koordinierten THF-Molekül isoliert wurde. Der Scandium-NPN-Methylkomplex **33** konnte durch die *in situ*-Methode aus [ScCl₃(thf)₃] mit drei Äquivalenten MeLi als THF-Addukt dargestellt werden.



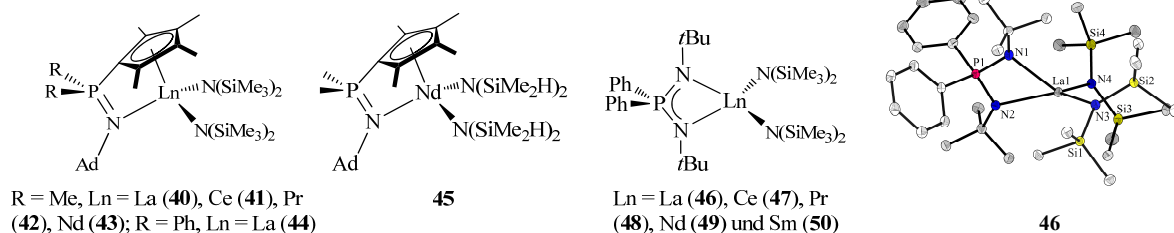
CPPN-SEM-PHENYLKOMPLEXE konnten durch die Übertragung der etablierten *in situ*-Methode zur Darstellung der SEM-Alkylkomplexe unter Verwendung von drei Äquivalenten PhLi dargestellt werden. Auf diese Weise wurde eine selektive und einfache Methode entwickelt, um direkt zu den hochreaktiven CpPN-SEM-Phenylkomplexen **34–37** zu gelangen und gleichzeitig die Isolierung der schwierig handhabbaren homoleptischen SEM-Phenyle zu vermeiden.



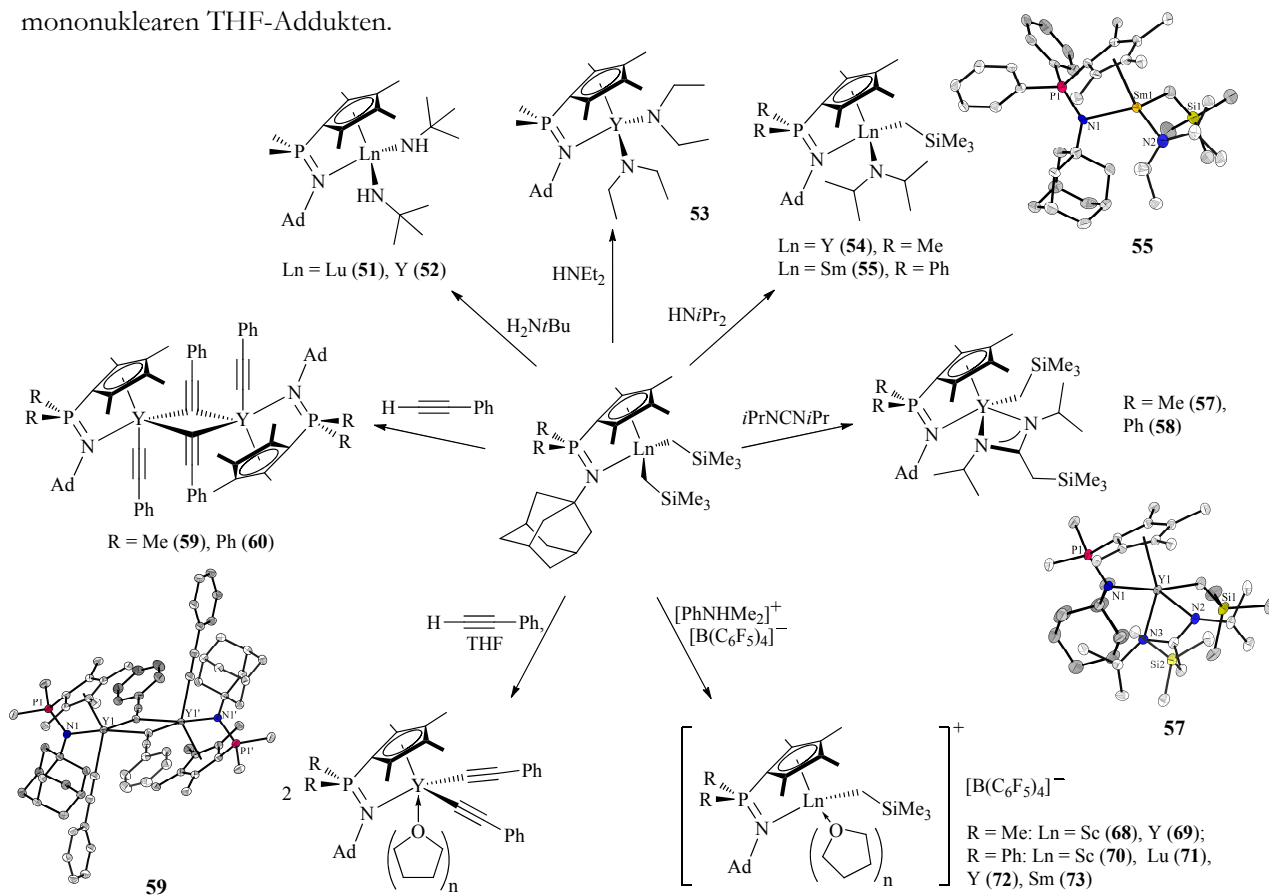
Verbindungen **34** und **35** wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die NMR-Spektren zeigen eine starke Tieffeldverschiebung der *ortho*-Protonen (etwa 8 ppm), was ein charakteristisches Merkmal von SEM gebundenen Phenylgruppen ist. Die Signale der beiden Phenylreste des paramagnetischen Ytterbium-Komplexes sind stark hochfeldverschoben und erscheinen bei $\delta_{\text{H}} = -22, -15$ und -68 ppm. In Analogie zu den Phenylkomplexen wurden die

Yttrium-CpPN-Benzylkomplexe **38** und **39** mit verschiedenen CpPN-Liganden dargestellt und vollständig charakterisiert. Die NMR-Spektren weisen auf eine η^1 -Koordination der Benzylreste hin.

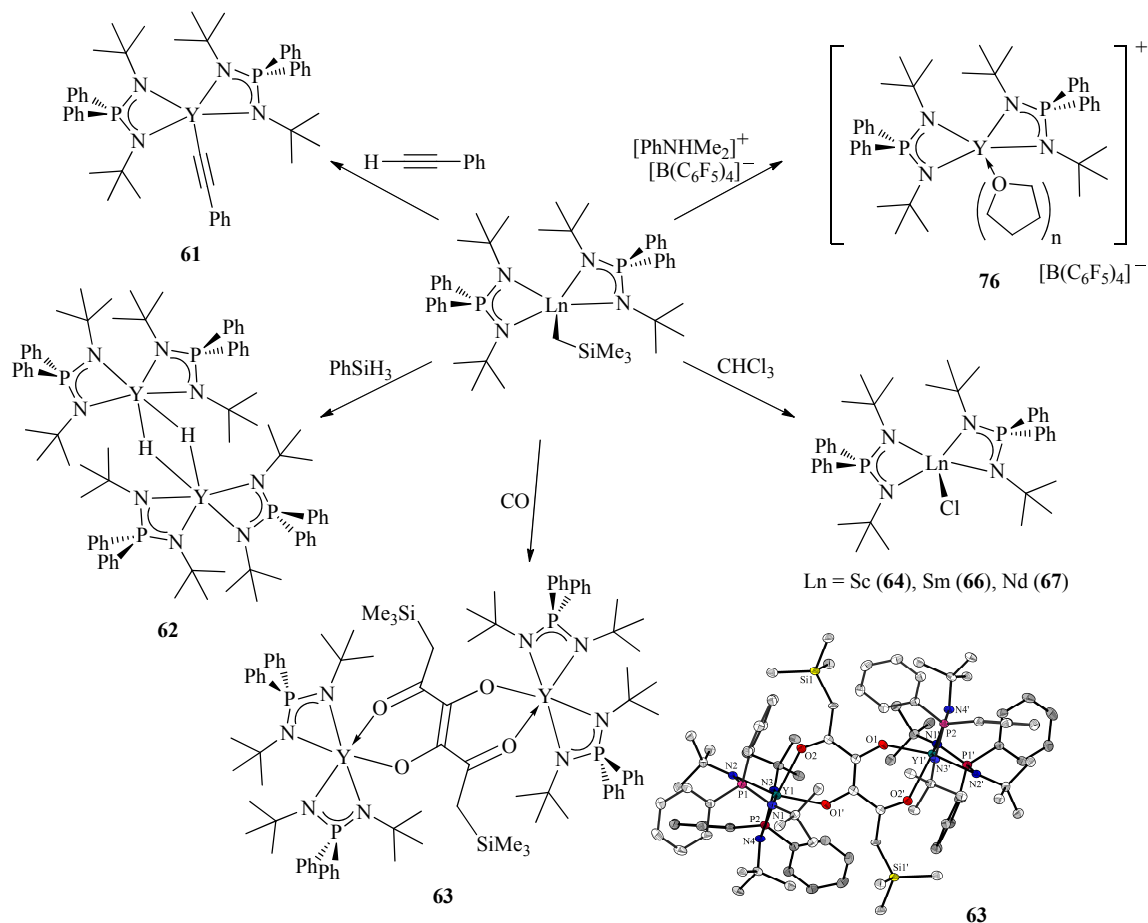
DIE AMINELIMINIERUNG an $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Amiden zeigte sich ebenfalls als eine geeignete Syntheseroute für die Metallierung von CpPN- und NPN-Liganden. Insbesondere gelang die Darstellung von Komplexen der frühen und somit großen und meist schwer handhabbaren SEM **40–50** (Lanthan bis Samarium). Die NMR-Spektren der paramagnetischen NPN-Komplexe wurden diskutiert. Die Struktur von Komplex **46** bestätigt, dass die Metalle durch die beiden Amidogruppen und einen NPN-Liganden, trotz der niedrigen Koordinationszahl von vier, ausreichend stabilisiert werden.



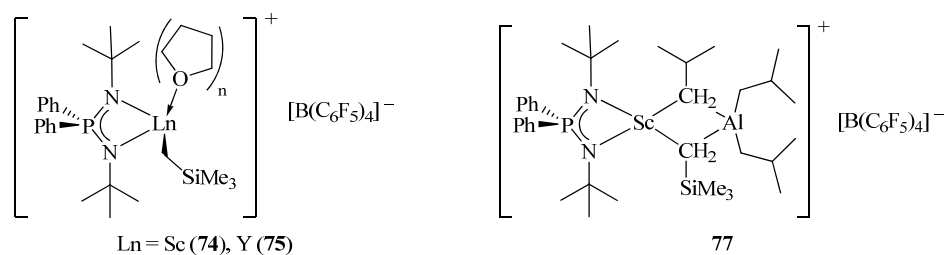
EINE REAKTIVITÄTSSTUDIE an den CpPN-Dialkylkomplexen lieferte Einblick in verschiedene Elementarreaktionen der Katalyse. So wurde die Aminolyse mit primären und sekundären Modelaminen zu Amidokomplexen **51–55** untersucht, die den Aktivierungsschritt in der katalytischen Olefinhydroaminierung dargestellt. Weiterhin wurde die Bildung der kationischen Alkylkomplexe (**68–73**) untersucht, was dem Aktivierungsschritt in katalytischen Olefin- und 1,3-Dien-Polymerisationsreaktionen entspricht. Die Insertion des Carbodiimids $i\text{PrN}=\text{C}=\text{N}i\text{Pr}$ liefert die Amidinatoverbindungen **57** und **58**, wohingegen die Protolyse mit Phenylacetylen in Toluol die dinuklearen Komplexe **59** und **60** mit terminalen und μ^2 -verbrückenden Alkynylliganden lieferte. Deren Solvolyse in THF führt zu mononuklearen THF-Addukten.



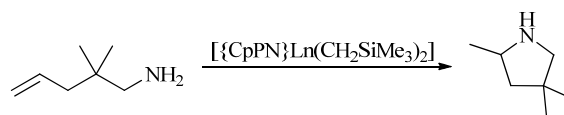
Auch ausgesuchte *Mono*(Alkyl)-Komplexe des Typs $[\{NPN\}_2Ln(CH_2SiMe_3)]$ offenbaren in ihren Reaktivitätsmustern die Fähigkeit zur Protolyse mit Phenylacetylen zu **61** und zur Alkylabstraktion unter Bildung der kationischen Spezies **76**. Bei der Reaktion mit Chloroform werden selektiv die Chlorokomplexe **64**, **66** und **67** gebildet, wohingegen die σ -Bindungsmetathese mit Phenylsilan den Hydridokomplex **62** liefert. Bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid wurde eine ungewöhnliche, durch zwei Metallzentren vermittelte Kupplung von vier CO-Einheiten zu einem Chromophorliganden beobachtet, der sich formal von einem reduzierten Tetracarbonyl ableitet.



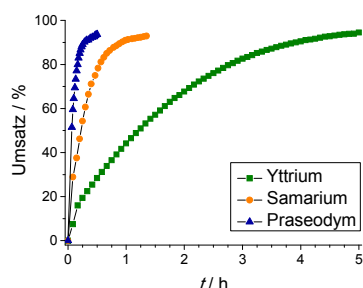
Die Reaktion der NPN-*bis*(Alkyl)-Komplexe mit $[PhNHMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ führte ebenfalls selektiv zu der Bildung der kationischen Spezies **74** und **75**. Durch die Umsetzung von **74** mit einem Überschuss Al^iBu_3 konnte NMR-spektroskopisch die Bildung der dinuklearen Sc–Al-Spezies **77** beobachtet werden. Diese stellt die in der Isoprenpolymerisation angenommene katalytisch aktive Spezies dar.



DIE HYDROAMINIERUNGSSTUDIE der CpPN-Komplexe $[\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ **1–3** und **5–7** mit dem repräsentativen α,ω -Aminoalken:

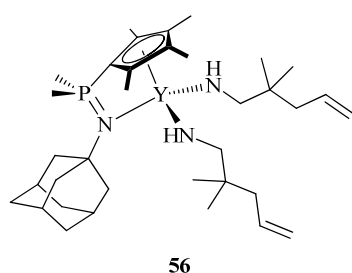
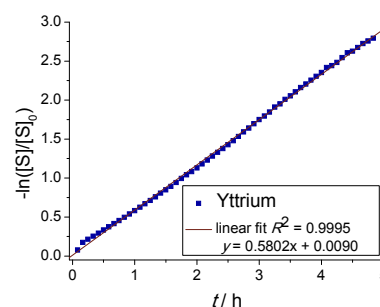


2,2-dimethylpent-4-en-1-amin zeigte eine hohe katalytische Aktivität der Komplexe in der intramolekularen Hydroaminierung/Zyklisierung. Die katalytischen Experimente unter identischen Bedingungen wiesen einen Trend in der Aktivität von $\text{Lu} < \text{Y} < \text{Sm} < \text{Nd} \leq \text{Pr}$ entsprechend dem Trend zunehmender SEM-



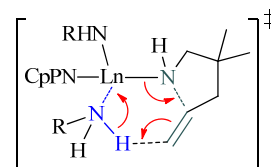
Ionenradien auf. Die Komplexe, die ein SEM mit einem kleinen Ionenradius beinhalten (**1** (Sc) und **2** (Lu)) zeigen niedrige katalytische Aktivitäten in der Hydroaminierung/Zyklisierung bei Raumtemperatur, während die Komplexe mit SEM mit größerem Ionenradius **5** (Sm), **6** (Nd) und **7** (Pr) Katalysatoren mit einer hohen Aktivität darstellen. Die katalytische Aktivität steigt dramatisch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Interessanterweise zeigen diese CpPN-Komplexe für alle untersuchten Metalle bis zu hohen Umsätzen ein kinetisches Profil mit einer ausgeprägten Abhängigkeit erster Ordnung von der Substrat-konzentration. Dies steht im Gegensatz zu anderen literaturbekannten SEM-Katalysatoren, für die meist eine Reaktionsrate, die in nullter Ordnung vom Substrat abhängt, beobachtet wird.



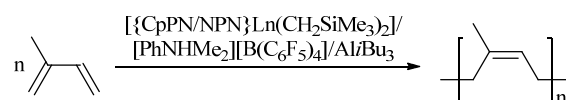
Die Reaktion des Präkatalysators **3** mit \leq zwei Äquivalenten des Substrats führt zu der schnellen und selektiven Bildung des Substratkomplexes. Bei Raumtemperatur wurde für **56** keine Zyklisierung beobachtet. Die Addition eines weiteren, dritten, Äquivalents des Amins substrats führt jedoch zur Bildung des freien Pyrrolidins, während die beobachtete Konzentration des aktiven Katalysators **56** in der Reaktionsmischung konstant blieb.

Die Beobachtungen des ausgeprägten substratabhängigen kinetischen Profils erster Ordnung, die starke Korrelation der Aktivität zum Ionenradius und die höhere Koordinationszahl, welche mit größeren Kationen assoziiert wird, sowie die stöchiometrische Modelreaktion führte zu dem Vorschlag eines konzertierten *noninsertive*-Mechanismus für die Hydroaminierung mit CpPN-Komplexen. In diesem werden in einem sechsgliedrigen Übergangszustand drei Elektronenpaare verschoben und ein primärer Amins substrat-Komplex wird durch einen Ringschluss in einen sekundären Aminprodukt-Komplex konvertiert. Dabei finden eine konzertierte C–N-Bindungsbildung und ein N–H-Bindungsbruch durch einen Protonentransfer von einem koordinierten aciden primären Amin zu dem Olefin statt.



DIE ISOPRENPOLYMERISATION zu synthetischem

Kautschuk wurde über die Aktivierung der CpPN- und NPN-Alkylkomplexe mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

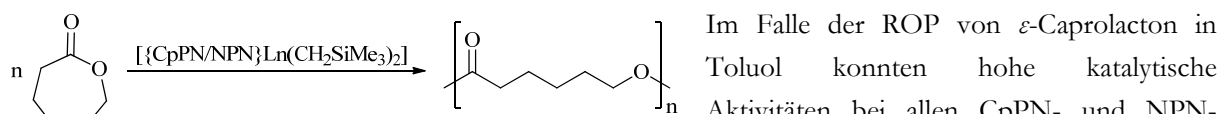


und AltBu_3 getestet. Die Anwesenheit von THF deaktiviert die Katalysatoren, da THF an das Metallzentrum koordiniert. In Toluol und Chlorbenzol wurden bei den CpPN-Komplexen mäßige Aktivitäten mit 1,4-*cis*-Selektivitäten von bis zu 76% beobachtet. Die NPN-Komplexe zeigten gute

Aktivitäten (100% Ausbeute) mit mäßigen Selektivitäten. Der Yttrium-Komplex **29** zeigte dabei eine 1,4-*cis*-Selektivität von 70%.

DIE RINGÖFFNENDE POLYMERISATION (ROP) von zyklischen Estern, wie ϵ -Caprolacton und L,L-Dilactid, zu biologisch abbaubaren Kunststoffen zeigte gut reproduzierbare Ergebnisse.

Die Verwendung des koordinierenden Lösungsmittels THF bewirkt in der Dilactid-Polymerisation ebenfalls eine Deaktivierung der Katalysatoren. Bei der Polymerisation von L,L-Dilactid in Toluol korreliert die katalytische Aktivität der getesteten Verbindungen mit der Größe des Zentralatoms. Die Katalysatorsysteme mit den größeren SEM (Y, Sm, Nd und Pr) zeigen fast quantitative Polymerausbeuten bei Molekulargewichten von $5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4$ g/mol und guten Polydispersitäten von etwa 1.6.



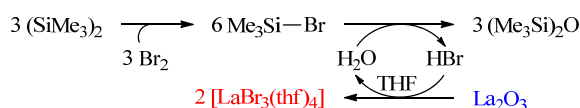
Im Falle der ROP von ϵ -Caprolacton in Toluol konnten hohe katalytische Aktivitäten bei allen CpPN- und NPN-Komplexen mit nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Für die CpPN-Komplexe wurden hohe Molekulargewichte von $3.5 \cdot 10^4$ – $7.1 \cdot 10^5$ g/mol bei mäßigen Polydispersitäten von 1.9–2.5 erreicht. Bei den NPN-Komplexen wurden Molekulargewichte von $3.4 \cdot 10^4$ – $4.0 \cdot 10^4$ g/mol mit ähnlichen Polydispersitäten von 1.7–2.1 erreicht.

In diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass die phosphazenenbasierte CpPN- und NPN-Liganden stabile und gleichzeitig reaktive Komplexe der SEM liefern und interessante Reaktivitätsstudien für die Isolierung katalytisch aktiver Spezies sowie wichtige Katalysen ermöglichen. Die erfolgreichen Katalysen waren die Hydroaminierung, die Polymerisation von 1,3-Dienen und die ROP von zyklischen Estern.

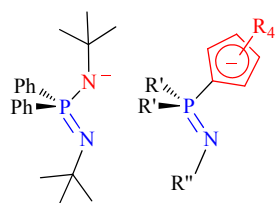
9 GENERAL SUMMARY

The organometallic chemistry of rare-earth metals (Ln) has witnessed an enormous growth in the last 40 years. The hope for a more sustainable use of our limited resources lies, *inter alia*, in the catalytic potential of rare-earth metals. This work deals with the synthesis, structure, spectroscopy and the directed modification of novel, mostly paramagnetic rare-earth metal complexes and their application in organometallic catalysis.

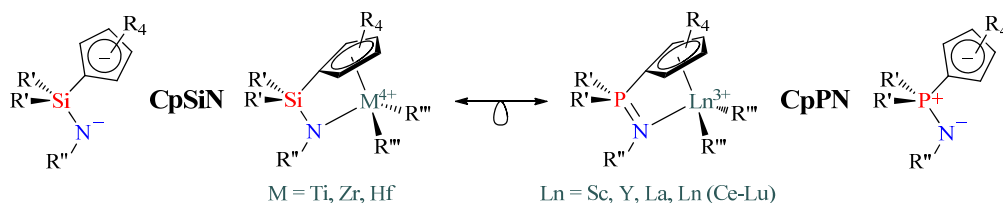
RARE-EARTH METAL HALIDES are the most commonly used starting material for the synthesis of rare-earth metal complexes. Chlorides of rare-earth metal with large ionic radii are less suitable for most reactions due to their poor solubility, while the more soluble bromides and iodides can only be synthesized out of expensive metals. A novel synthesis of rare-earth metal bromides $[\text{LaBr}_3(\text{thf})_4]$, $[\text{CeBr}_3(\text{dme})]$, $[\text{PrBr}_3(\text{dme})_2]$ as well as, for the first time, of iodide $[\text{LaI}_3(\text{thf})_4]$ from cheap oxides has been developed and optimized.



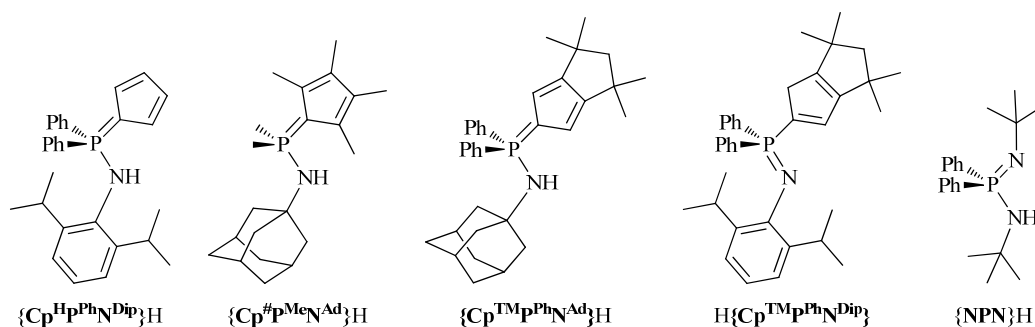
IMINOPHOSPHONAMIDE (NPN) AND CYCLOPENTADIENYL-PHOSPHAZENE (CpPN) LIGANDS



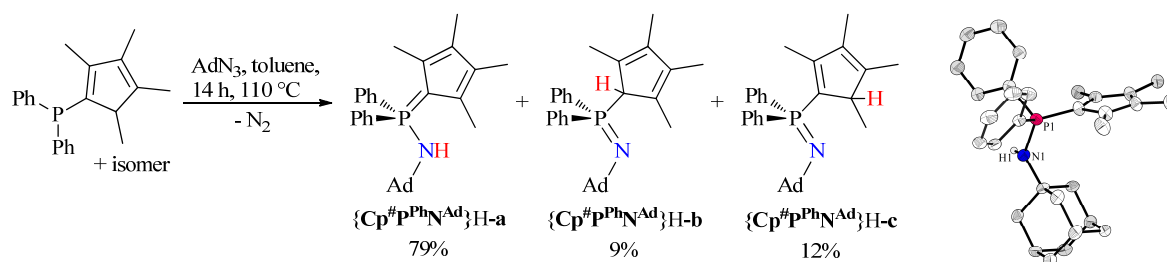
were used in this work to sterically stabilize the large ionic radii rare-earth metals, so that defined mononuclear complexes are formed, while the reactivity is focused on one or two metal alkyl or amide functions. Both ligands differ with regard to the anionic group bonded to the phosphazene moiety (NR^- or Cp^-). Rare-earth metal complexes of monoanionic $[\text{CpPN}]^-$ ligands are a novel class of constrained geometry (CG) complexes developed in our group, which are isolobally related to complexes of tetravalent group 4 elements with classical dianionic cyclopentadienyl-silylamido $[\text{CpSiN}]^{2-}$ type ligands.



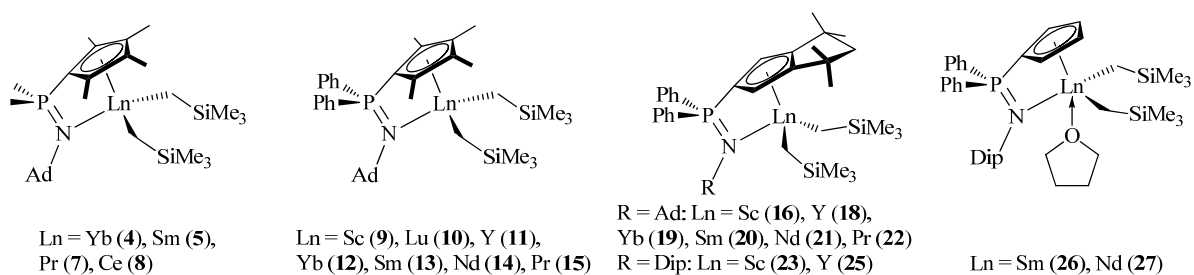
The following ligands were prepared *via* Staudinger reactions by syntheses which are well-established in our group.



Taking the optimized synthesis of $\{\text{Cp}^{\# \text{P}^{\text{PhN}^{\text{Ad}}}\text{H}$ as an example, it should be pointed out that the protonated ligand showed three isomeric forms (**a–c**). The thermodynamically most stable *P*-cyclopentadienylyden-phosphorane **a** crystallized out of the isomeric mixture.

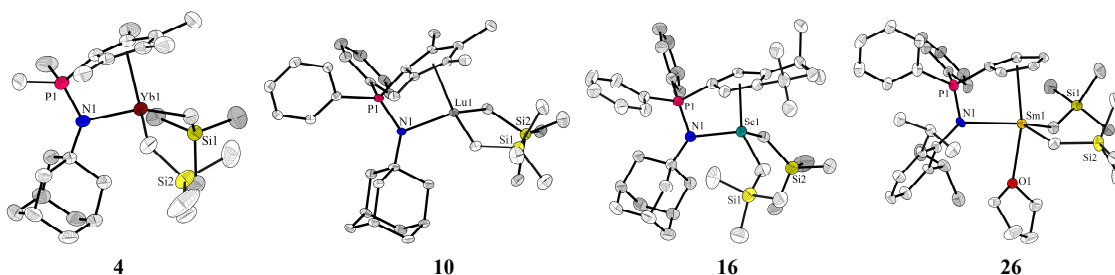


DIALKYL CG CPPN COMPLEXES of small, medium and large rare-earth metal ions were obtained *via* a straightforward one-pot synthesis that combines a deprotonation and a salt elimination. For this purpose etherates of the rare-earth metal halides and protonated ligand are treated with three equivalents of $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, two of which act as nucleophiles and one as a base. This very short protocol allows the successful isolation of highly reactive alkyl complexes in high yield without the necessity to isolate homoleptic rare-earth metal alkyls or lithiated CpPN ligands.

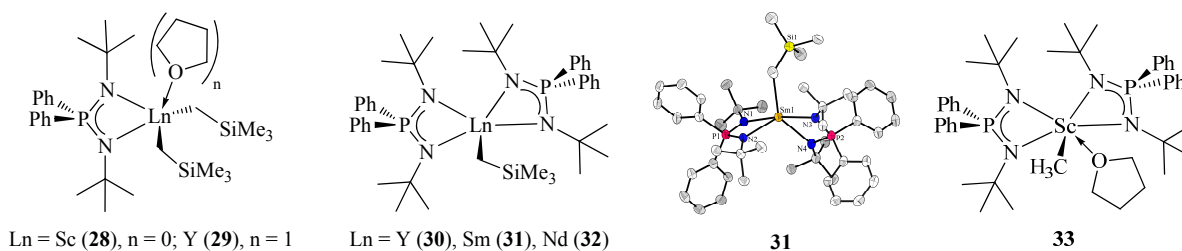


All complexes were thoroughly characterized by NMR spectroscopy, including the signal assignment of the paramagnetic complexes. For the $\text{Cp}^{\# \text{PN}}$ and Cp^{TMPN} complexes no coordination of additional donors such as THF was observed even for Cp^{PN} alkyls of the larger cations as praseodymium or cerium. In contrast, THF coordination was observed for samarium and neodymium complexes of the sterically less hindered $\text{Cp}^{\text{HPhN}^{\text{Dip}}}$ ligand. In comparison with the transition metals the NMR signals of the lanthanides show very little line broadening despite of partly strong paramagnetic shifts of the NMR signals. The hyperfine shifts mainly originate in pseudocontact and are inversely proportional to the distance between the respective nuclei and the paramagnetic center. Thus, a full signal assignment for the paramagnetic complexes with the $\text{Cp}^{\# \text{PN}}$ and Cp^{TMPN} ligands was achieved by the use of two-dimensional NMR spectroscopy. The NMR spectra show defined, relatively sharp signals with distinctive paramagnetic shifts, indicating a rigid constrained-geometry structure in solution. The NMR signals of cerium, praseodymium, neodymium and samarium complexes show a similar order in spite of the

different paramagnetic shifts of up to 100 ppm. The ^1H NMR spectra of ytterbium complexes ranging from +165 to -250 ppm show an almost mirror inverted order of shifts. As a result of the sign variation of spin densities all signals which appear down-field shifted for the other paramagnetic complexes were high-field shifted and *vice versa*. Many complexes (**4**, **6**, **9**, **10**, **11**, **16** and **26**) were structurally characterized. The $\text{Cp}^\# \text{PN}$ and Cp^TMPN ligands have a strong $\text{Ln}-\text{N}$ bonding ($2.19\text{--}2.39$ Å) of an almost covalent nature. In contrast, $\text{Cp}^\text{HPPhNDip}$ complexes show a distinctly weaker $\text{Ln}-\text{N}$ bond ($2.47\text{--}2.57$ Å) due to a minor basicity of the ligand. All CpPN complexes have a considerably smaller $\text{Cp}_{\text{zentr}}-\text{Ln}-\text{N}$ angle ($89\text{--}98^\circ$) compared to CpSiN CG complexes ($93\text{--}104^\circ$).



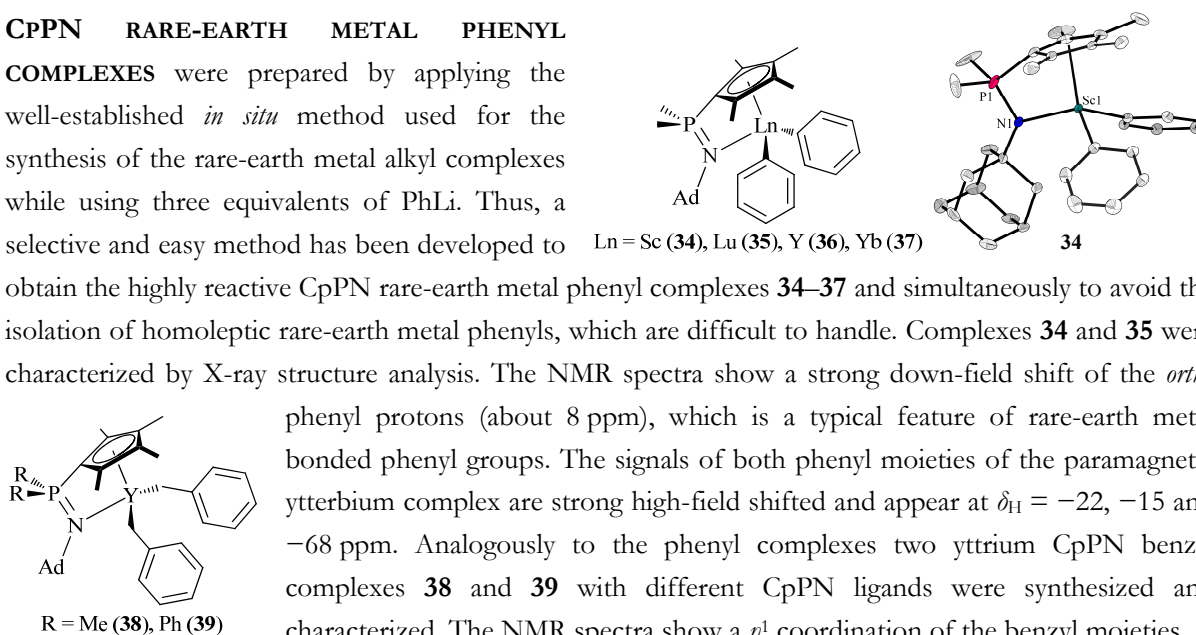
NPN ALKYL COMPLEXES were obtained and fully characterized, partly including X-ray analysis, through the reaction of isolated or *in situ* synthesized rare-earth metal *tris*(alkyls) with one or two equivalents of $\{\text{NPN}\}\text{H}$ ligand. Unlike complexes **30–32** as well as scandium complex **28**, the ytterbium complex **29** was isolated with one coordinated THF molecule. The scandium NPN methyl complex **33** was synthesized as a THF adduct through the *in situ* method out of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ with three equivalents of MeLi .



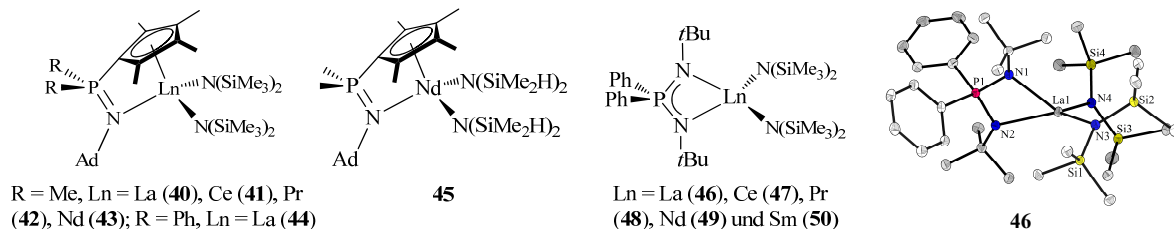
CPPN RARE-EARTH METAL PHENYL COMPLEXES

were prepared by applying the well-established *in situ* method used for the synthesis of the rare-earth metal alkyl complexes while using three equivalents of PhLi . Thus, a selective and easy method has been developed to

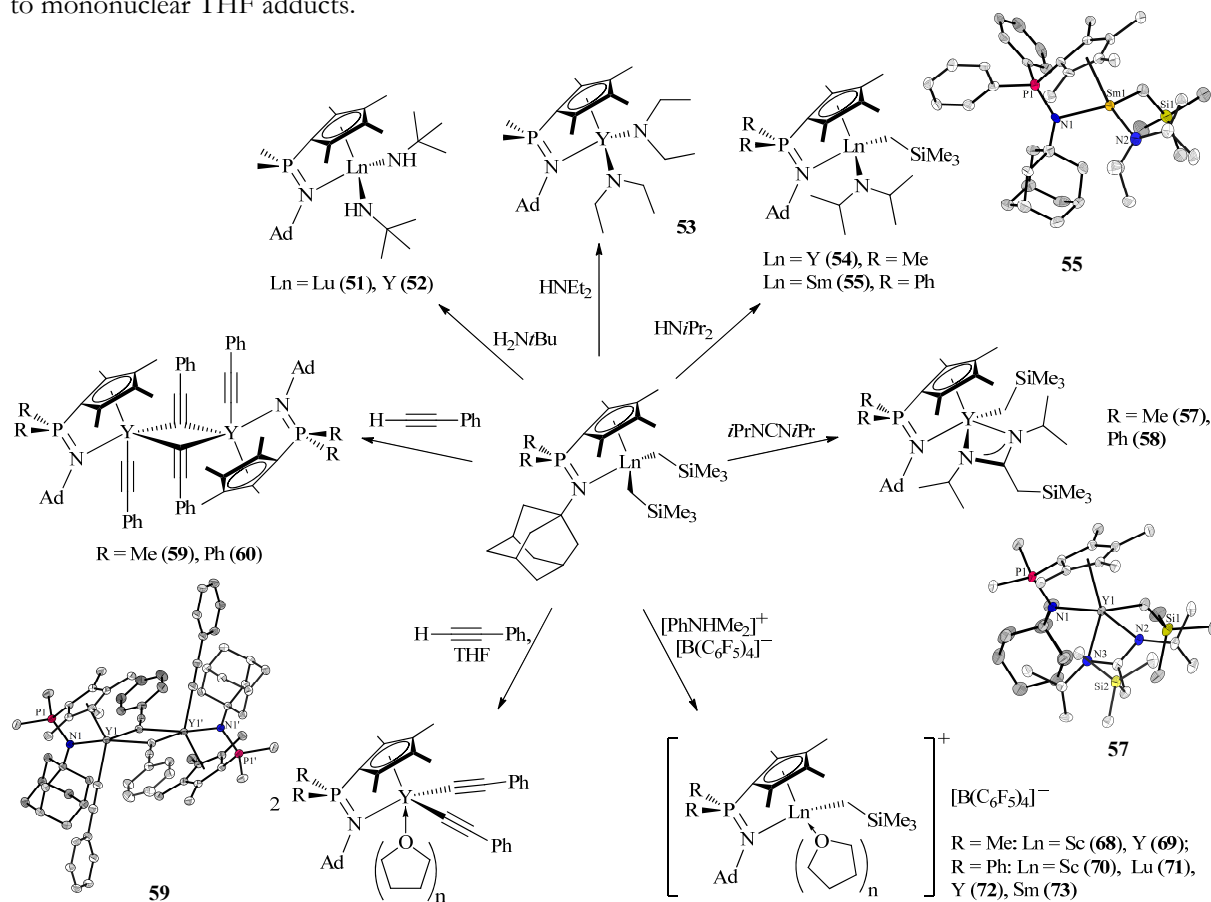
obtain the highly reactive CpPN rare-earth metal phenyl complexes **34–37** and simultaneously to avoid the isolation of homoleptic rare-earth metal phenyls, which are difficult to handle. Complexes **34** and **35** were characterized by X-ray structure analysis. The NMR spectra show a strong down-field shift of the *ortho* phenyl protons (about 8 ppm), which is a typical feature of rare-earth metal bonded phenyl groups. The signals of both phenyl moieties of the paramagnetic ytterbium complex are strong high-field shifted and appear at $\delta_\text{H} = -22, -15$ and -68 ppm. Analogously to the phenyl complexes two ytterbium CpPN benzyl complexes **38** and **39** with different CpPN ligands were synthesized and characterized. The NMR spectra show a η^1 coordination of the benzyl moieties.



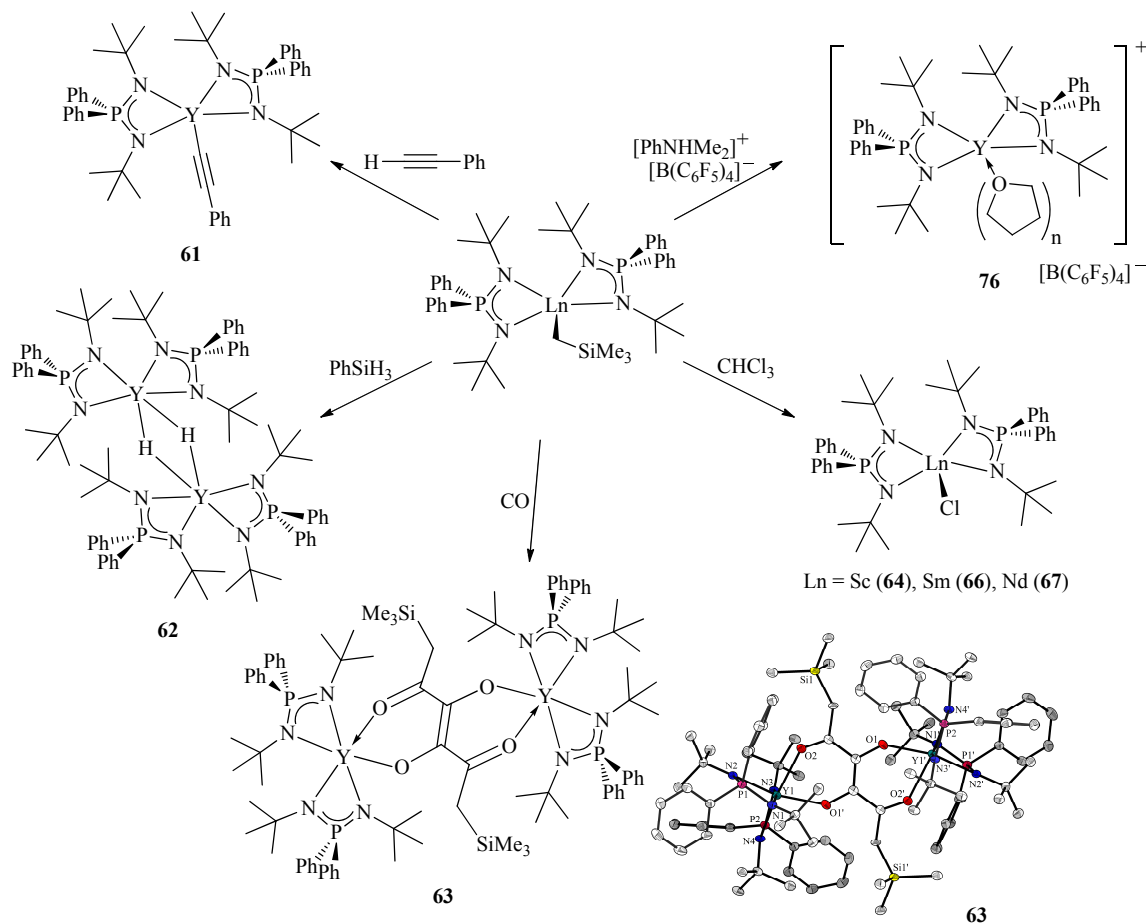
AMINE ELIMINATION on $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ amides was also a suitable route for metallation of CpPN and NPN ligands. In particular, complexes of the early and thus larger and usually difficult to handle rare-earth metals **40–50** (lanthanum to samarium) were synthesized. The NMR spectra of paramagnetic NPN complexes were discussed. The structure of complex **46** confirms that the metals are sufficiently stabilized by both amide groups and the NPN ligand, despite the low coordination number of four.



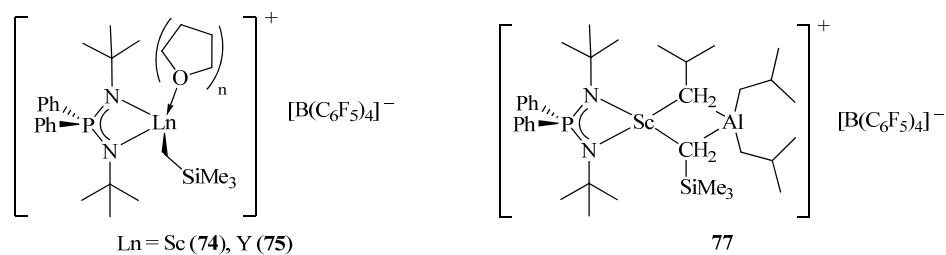
REACTIVITY STUDIES on CpPN dialkyl complexes provided insight into different elementary reactions of catalysis. Namely, aminolysis was investigated with primary and secondary model amines to amido complexes **51–55**, which represents the activation step in the catalytic olefin hydroamination. Moreover, the formation of cationic alkyl complexes (**68–73**) was examined, which is the activation step in the catalytic olefin and 1,3-diene polymerization reaction. The insertion of carbodiimide $i\text{PrN}=\text{C}=\text{N}i\text{Pr}$ provided amidinato complexes **57** and **58**, whereas protolysis with phenylacetylene in toluene yielded the dinuclear complexes **59** and **60** with terminal and μ^2 bridged alkynyl ligands. Their solvolysis in THF leads to mononuclear THF adducts.



Also, selected monoalkyl complexes of the type $[\{NPN\}_2Ln(CH_2SiMe_3)]$ reveal in their reactivity pattern the ability of protolysis with phenylacetylene to **61** and of alkyl abstraction under the formation of a cationic species **76**. Reaction with chloroform selectively formed chloro complexes **64**, **66** and **67**, whereas σ -bond metathesis with phenylsilane provided the hydrido complex **62**. Reaction with carbon monoxide leads to an extraordinary coupling of four CO-unities to a chromophore ligand, which is mediated *via* two metal centers.



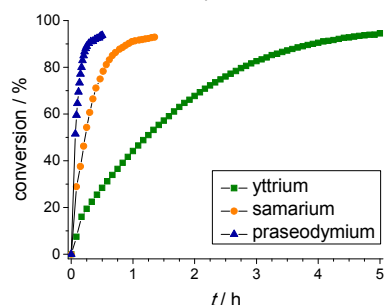
The reaction of NPN *bis*(alkyl) complexes with $[PhNHMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ also leads to the selective formation of cationic species **74** and **75**. Conversion of **74** with an excess of Al^iBu_3 leads to the generation of the dinuclear scandium-aluminum species **77**, which could be observed *via* NMR spectroscopy. This represents the assumed catalytic active species in the isoprene polymerization.



HYDROAMINATION STUDY of CpPN complexes

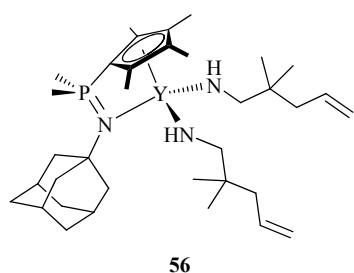
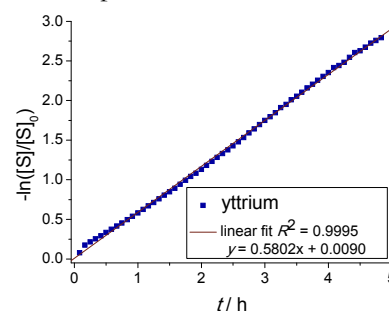
$[\{\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ **1–3** and **5–7** using 2,2-dimethyl-penten-4-ylamine as representative

α,ω -amino alkene was carried out and showed a high catalytic activity of the complexes in the intramolecular hydroamination/cyclization reaction. The activity measured under identical conditions



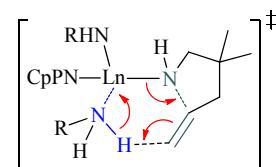
increases with increasing ionic radii in the order $\text{Lu}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Nd}^{3+} \leq \text{Pr}^{3+}$. Complexes of smaller ionic radii rare-earth metals (**1** (Sc) and **2** (Lu)) have a low catalytic activity in hydroamination/cyclization reactions at room temperature. Complexes with larger ionic radii **4–6** were found to be catalysts of high activity. The catalytic activity increases dramatically at higher reaction temperatures.

Interestingly, a distinctive substrate-dependent first-order kinetic profile up to high conversions was observed. In contrast, other literature known rare-earth metal complexes show a zero-order rate dependence on substrate concentration and characteristic deviations at higher conversions.



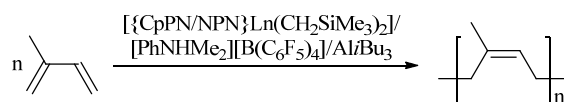
Furthermore, the active catalyst species **56** formed upon rapid aminolysis of yttrium precatalyst **3** by less than 2 equivalents of aminoalkane was characterized by NMR spectroscopy. No cyclization at ambient temperature was observed for **56**. However, addition of a third equivalent of amine substrate to **56** lead to the formation of free pyrrolidine product, while the observed concentration of the active catalyst in the reaction mixture remained constant.

The observations of distinctive substrate-dependent first-order kinetic profiles, the strong correlation of activity to the ionic radii and higher coordination number associated with larger cations and the stoichiometric model reaction lead us to suggest a concerted non-insertive mechanism for the hydroamination with CpPN complexes. In this mechanism three electron pairs are shifted *via* a six-membered transition state and a primary amine substrate complex is converted to ring-closed secondary amine product complex. Thereby a concerted C–N bond formation and an N–H bond cleavage are taking place with a proton transfer from a coordinated acidic primary amine to the olefin.

**ISOPRENE POLYMERIZATION** to synthetic rubber

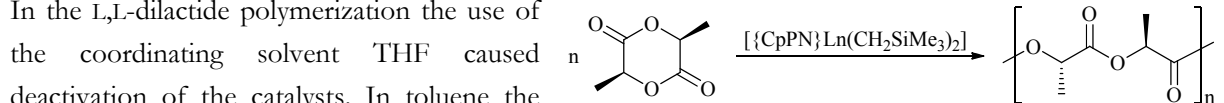
upon activation of CpPN and NPN alkyl complexes with $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and $\text{Al}i\text{Bu}_3$ was

investigated. The presence of THF deactivated the catalysts given that THF coordinates to the metal center. In toluene and chlorobenzene the CpPN complexes showed moderate activities with 1,4-*cis*-selectivities of up to 76%. The NPN complexes showed good activities (100% conversion) with moderate selectivity. The yttrium complex **29** gave 1,4-*cis*-polyisoprene in 70% selectivity.



RING-OPENING POLYMERIZATION (ROP) of cyclic esters like ϵ -caprolactone and L,L-dilactide to biodegradable plastics showed good reproducible results.

In the L,L-dilactide polymerization the use of the coordinating solvent THF caused deactivation of the catalysts. In toluene the catalytic activity of the tested complexes correlates with the size of the central atom. The catalysts with larger ionic radii (Y, Sm, Nd and Pr) showed almost quantitative polymer yield with molecular weights of $5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4$ g/mol and good polydispersities of about 1.6.

 All CpPN and NPN complexes showed high catalytic activities with almost quantitative yields in the ROP of ϵ -caprolactone in toluene. CpPN complexes gave polymer with high molecular weights of $3.5 \cdot 10^4$ – $7.1 \cdot 10^5$ g/mol with modest polydispersities of 1.9–2.5. With NPN complexes molecular weights of $3.4 \cdot 10^4$ – $4.0 \cdot 10^4$ g/mol with similar polydispersities of 1.7–2.1 were reached.

In conclusion, the research within this work showed that the phosphazene based CpPN and NPN ligands form stable and simultaneously highly reactive rare-earth metal complexes and enable interesting reactivity studies, the isolation of catalytically active species as well as important catalysis. The successful catalytic reactions were the hydroamination, the polymerization of 1,3-dienes and the ring-opening polymerization of cyclic esters.

10 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

10.1 Inhaltsverzeichnis

10 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG.....	295
10.1 Inhaltsverzeichnis.....	295
10.2 Methoden	297
10.3 Strukturen	298
10.3.1 Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)-phosphin.....	298
10.3.2 $\text{Cp}^\# \text{Ph}_2 \text{PNHAd}$	299
10.3.3 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Yb}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2] (4)$	299
10.3.4 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Nd}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2] (6)$	300
10.3.5 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2] (9)$	300
10.3.6 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Lu}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2] \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_5 (10)$	301
10.3.7 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2] \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12} (11)$	301
10.3.8 $[\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_{12} (16)$	302
10.3.9 $[\{\text{Cp}^{\text{HPh}} \text{N}^{\text{Dip}}\} \text{Sm}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)_2(\text{thf})] (26)$	302
10.3.10 $[\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sm}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-OMe})]_2 (20\text{b})$	303
10.3.11 $[\{\text{Cp}^{\text{TMPPh}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Pr}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-OMe})]_2 (22\text{b})$	303
10.3.12 $[\{\text{NPN}\}_2 \text{Y}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)] (30)$	304
10.3.13 $[\{\text{NPN}\}_2 \text{Sm}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)] (31)$	304
10.3.14 $[\{\text{NPN}\}_2 \text{Nd}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)] (32)$	305
10.3.15 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sc}(\text{Ph})_2] (34)$	305
10.3.16 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Lu}(\text{Ph})_2] \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8 (35)$	306
10.3.17 $[\text{Li}(\text{OEt}_2)\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{YPh}\}_2(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-O})] (36\text{b})$	306
10.3.18 $[\{\text{NPN}\} \text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2] (46)$	307
10.3.19 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Ph}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Sm}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)(\text{N}i\text{Pr}_2)] (55)$	307
10.3.20 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}\{\text{PrN}\}_2 \text{C}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)\}_2(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)] \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_{14} (57)$	308
10.3.21 $[\{\text{Cp}^\# \text{P}^{\text{Me}} \text{N}^{\text{Ad}}\} \text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2 (59)$	308
10.3.22 $[\{\text{NPN}\}_2 \text{YCO}(\text{CH}_2 \text{SiMe}_3)\text{CO}]_2 (63)$	309
10.3.23 $[\{(\text{NPN})\text{Sc}(\mu^2\text{-Cl})\}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^3\text{-Cl})] \cdot 3 \text{C}_6\text{D}_6 (64\text{b})$	309

10.4	Literaturverzeichnis.....	310
-------------	----------------------------------	------------

10 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

10.2 Methoden

Die Auswahl geeigneter Einkristalle per Lichtmikroskop mit polarisiertem Licht, ihre Präparation in inertem Öl sowie die Sammlung der Röntgenstrukturdaten erfolgte in der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Frau G. GEISELER, Herrn M. MARSCH und Herrn R. RIEDEL; Leiter: Dr. K. HARMS). Die Messung der Einkristall-Röntgendiffraktogramme fand an Flächendetektorsystemen des Typs IPDS-I, IPDS-II und IPDS-2T der Firma STOE statt. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm).

Die Datenintegration wurde in der Regel von Herrn Dr. K. HARMS durchgeführt wurden. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte durch Herrn Dr. M. ELFFERDING, Herrn L. H. FINGER (M. Sc.) in der eigenen Arbeitsgruppe oder wurden selbst gelöst und verfeinert. Die Deponierung von Strukturen, Veränderung der Nummerierung und Verfeinerung für Veröffentlichungen erfolgte durch Herrn Dr. K. HARMS. Absorptionskorrekturen erfolgten, wenn möglich, semiempirisch unter Verwendung von Multiscan.¹ Für die Strukturlösung wurden direkte Methoden verwendet (Sir-92,² Sir-97,³ Sir-2002,⁴ Sir-2004,⁵ SHELXS-86,⁶ und SHELXS-97⁷), wobei die Benutzeroberfläche WinGX⁸ verwendet wurde. Die Lagen fehlender Atome wurden aus Differenzfouriersynthesen bestimmt. Für die Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet (SHELXL-97).⁹ Abgesehen von den Wasserstoffatomen wurden die Lagen aller Atome generell anisotrop verfeinert. Die Programme PLATON¹⁰ und MERCURY 2.4¹¹ kamen zur Überprüfung der Strukturauswertung zum Einsatz.

Für die Abbildung der Molekülstrukturen wurde das Programm DIAMOND 3¹² verwendet. Die gezeigten Strukturabbildungen sind als ORTEP-Darstellung (engl. *Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot*) ausgeführt, die thermische Ellipsoide sind dabei für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht gezeigt, solche an Heteroatomen sind als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet. Das Nummerierungsschema ist aus Übersichtsgründen nur für ausgewählte Atome eingefügt. Kristallsolvens sowie fehlgeordnete Gruppen der Molekülstrukturen mit geringerer Besetzung sind der Übersicht halber ebenfalls nicht abgebildet. In Kapiteln 2–6 und 8 wurde die folgende Farbzuoordnung verwendet: Li: beige, C: weiß, O: rot, N: blau, P: pink, Cl: grün, Sc, Lu, Y: türkis oder hellgrau, Sm: orange, Nd: hellblau, Pr: hellgrün, La: hellgrau. In diesem Kapitel sind außer den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen die Atome dunkelgrau dargestellt.

Unter der Strukturabbildung sind jeweils die wesentlichen kristallographischen Kenngrößen der verfeinerten Strukturlösung angegeben. Im folgenden sind einige kurz erläutert:

Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
D_{calc}	anhand von M , V und Z berechnete Dichte
μ	Absorptionskoeffizient
$F(000)$	(effektive) Anzahl von Elektronen in der Elementarzelle
θ	minimaler und maximaler Beugungswinkel der gemessenen Reflexe
h, k, l	minimale und maximale Indizes gemessener Reflexe
R_{int}	Zuverlässigkeitsfaktor bzgl. der Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe
$C(\theta_{\text{max}})$	Vollständigkeit gemessener Reflexe bis θ_{max}
T_{min}	minimaler Wert der Transmission gemäß Absorptionskorrektur
T_{max}	maximaler Wert der Transmission gemäß Absorptionskorrektur
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	"konventioneller" Zuverlässigkeitsfaktor für F bzgl. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$wR_2 (I)$	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F^2 bzgl. aller Reflexe
$\text{Goof}(F^2)$	Gütefaktor (engl. <i>goodness of fit</i>) für F^2
$\Delta\rho_{\text{max}}$	größtes Maximum in der Differenzfourierkarte
$\Delta\rho_{\text{min}}$	größtes Minimum in der Differenzfourierkarte

10.3 Strukturen

10.3.1 Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)-phosphin

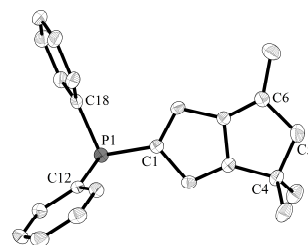
Bezeichnung: noa22

Strukturlösung und -verfeinerung: M. ELFFERDING

Kristalldaten

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{P}$
monoklin, $P 2_1/n$
 $b = 12.0751(9) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
Diffraktometertyp IPDS-I
 $F(000) = 704$

$M = 330.38 \text{ g/mol}$
 $a = 9.1099(7) \text{ \AA}$
 $c = 17.5983(14) \text{ \AA}$
 $\beta = 97.876(9)^\circ$
 $V = 1917.6(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.144 \text{ Mg/m}^3$
prismatisch, orange



$Z = 4$
 $\mu = 0.144 \text{ mm}^{-1}$
 $0.3 \times 0.21 \times 0.08 \text{ mm}^3$

Datensammlung

$T = 193(2) \text{ K}$
 $h = -10 \rightarrow 10$
14893 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0568$
Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
 $k = -14 \rightarrow 14$
3372 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.9606$

$\theta = 2.05 \rightarrow 25.00^\circ$
 $l = -20 \rightarrow 20$
2207 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9866$

Verfeinerung

3372 Reflexe
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0347$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.825$

0 Restraints
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I) = 0.0751$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.220 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.164 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.2 Cp[#]Ph₂PNHAd

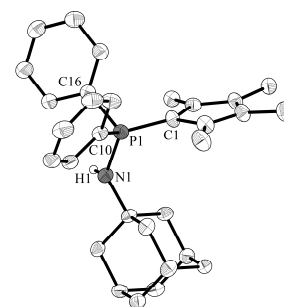
Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: A. R. Petrov, K. A. Rufanov, N. K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199, DOI: 10.1016/j.mencom.2010.06.004, CCDC-Nr.: 764288.

Bezeichnung: kh63

Strukturlösung und -verfeinerung: M. ELFFERDING

Kristalldaten

C ₃₁ H ₃₈ N P	<i>M</i> = 455.59 g/mol
<i>a</i> = 11.6960(11) Å	<i>b</i> = 13.4153(13) Å
α = 69.970(7)°	β = 78.667(7)°
<i>V</i> = 2472.5(4) Å ³	<i>Z</i> = 4
<i>D</i> _{calc} = 1.224 Mg/m ³	μ = 0.131 mm ⁻¹
prismatisch, orange	0.22 x 0.08 x 0.06 mm ³



triklin, *P* 1
c = 17.1947(14) Å
 γ = 80.750(8)°
 Diffraktometertyp IPDS-II
F(000) = 984

Datensammlung

<i>T</i> = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.62 → 26.76°
<i>b</i> = -14 → 13	<i>k</i> = -15 → 15	<i>l</i> = -20 → 20
19230 gemessene Reflexe	8679 unabhängige Reflexe	2956 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int} = 0.0763	<i>C</i> (25.00°) = 99.8%	<i>T</i> _{max} = 0.9922
Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)	<i>T</i> _{min} = 0.9717	

Verfeinerung

8679 Reflexe	71 Restraints	678 Parameter
Verfeinerung gegen <i>F</i> ² (vollst. Matrix)	H-Atome <i>mixed</i>	
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.0473	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i>) = 0.0729	
<i>Goodness of fit</i> (<i>F</i> ²) = 0.705	$\Delta\rho_{\max}$ = 0.259 e ⁻ Å ⁻³	$\Delta\rho_{\min}$ = -0.293 e ⁻ Å ⁻³

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit, wobei in obiger ORTEP-Darstellung der Übersicht halber nur eines abgebildet ist. In dem nicht dargestellten Molekül wurde, unter Hilfestellung von Herrn Dr. K. HARMS, für die *N*-Adamantyl-Gruppe eine Lagefehlordnung um die C3-Achse gefunden und mit einem Besetzungsverhältnis von 62:38 verfeinert. Die stickstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

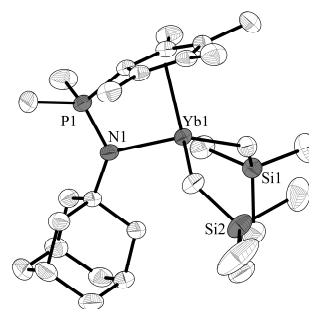
10.3.3 [{Cp[#]P^{Me}N^{Ad}}Yb(CH₂SiMe₃)₂] (4)

Bezeichnung: PR19

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

C ₂₉ H ₅₅ N P Si ₂ Yb	<i>M</i> = 677.93 g/mol
monoklin, <i>P</i> 2 ₁ /n	<i>a</i> = 13.4000(8) Å
<i>b</i> = 17.3273(12) Å	<i>c</i> = 14.5271(8) Å
α = 90°	β = 91.296(5)°
γ = 90°	<i>V</i> = 3372.1(4) Å ³
<i>Z</i> = 4	Diffraktometertyp IPDS-II
<i>D</i> _{calc} = 1.335 Mg/m ³	μ = 2.908 mm ⁻¹
<i>F</i> (000) = 1396	plättchenförmig, rot



0.30 x 0.30 x 0.14 mm³

Datensammlung

<i>T</i> = 250(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.83 → 25.25°
<i>b</i> = -16 → 16	<i>k</i> = -20 → 20	<i>l</i> = -17 → 17
34905 gemessene Reflexe	6114 unabhängige Reflexe	2956 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int} = 0.0643	<i>C</i> (25.00°) = 100.0%	<i>T</i> _{max} = 0.6863
Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)	<i>T</i> _{min} = 0.4758	

Verfeinerung

6114 Reflexe	0 Restraints	319 Parameter
Verfeinerung gegen <i>F</i> ² (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	

$$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0208$$

$$G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.717$$

$$wR_2 (I) = 0.0417$$

$$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.476 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.362 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

Kommentar: Der Einkristall ist kälteempfindlich und wurde daher bei 250 K (−23°C) gemessen.

10.3.4 [$\{\text{Cp}^{\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}}\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (6)

Bezeichnung: KH170

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{29} \text{H}_{55} \text{N} \text{Nd} \text{P} \text{Si}_2$

monoklin, $P 2_1/n$

$b = 17.2327(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

$Z = 4$

$D_{\text{calc}} = 1.301 \text{ Mg/m}^3$

$F(000) = 1356$

$M = 649.13 \text{ g/mol}$

$a = 13.3218(6) \text{ \AA}$

$c = 14.4346(6) \text{ \AA}$

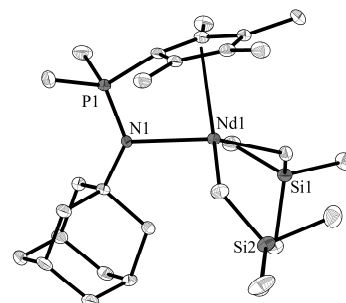
$\beta = 90.896(4)^\circ$

$V = 3313.4(2) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-2T

$\mu = 1.704 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, blau



$0.26 \times 0.18 \times 0.05 \text{ mm}^3$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$\theta = -15 \rightarrow 16$

18454 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0527$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -21 \rightarrow 20$

6980 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.7\%$

$T_{\text{min}} = 0.6656$

$\theta = 1.84 \rightarrow 26.70^\circ$

$l = -18 \rightarrow 18$

2956 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9196$

Verfeinerung

6980 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0327$

$G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.838$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0704$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.822 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

319 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.719 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.5 [$\{\text{Cp}^{\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (9)

Bezeichnung: HM

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{39} \text{H}_{59} \text{N} \text{P} \text{Sc} \text{Si}_2$

triklin, $P \bar{1}$

$b = 11.9077(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 77.583(4)^\circ$

$\gamma = 68.704(3)^\circ$

$Z = 2$

$D_{\text{calc}} = 1.174 \text{ Mg/m}^3$

$F(000) = 728$

$M = 673.98 \text{ g/mol}$

$a = 10.5831(5) \text{ \AA}$

$c = 16.7106(8) \text{ \AA}$

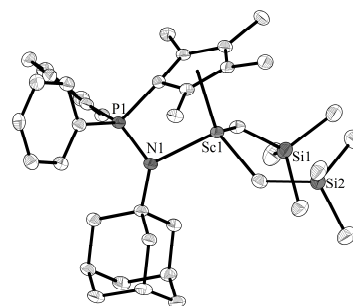
$\beta = 80.485(4)^\circ$

$V = 1907.36(16) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

$\mu = 0.325 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, farblos



$0.30 \times 0.14 \times 0.08 \text{ mm}^3$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$\theta = -13 \rightarrow 13$

26745 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0629$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -13 \rightarrow 15$

8047 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.7\%$

$T_{\text{min}} = 0.9089$

$\theta = 1.25 \rightarrow 26.74^\circ$

$l = -21 \rightarrow 21$

2956 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9745$

Verfeinerung

8047 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0400$

$G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.786$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0878$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.455 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

407 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.341 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.6 $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{NAd}}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_5$ (10)

Bezeichnung: PR06K

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{41.5} \text{H}_{59} \text{Lu} \text{N} \text{P} \text{Si}_2$

monoklin, $P 2_1/n$

$b = 17.9285(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

$Z = 4$

$D_{\text{calc}} = 1.341 \text{ Mg/m}^3$

$F(000) = 1716$

$M = 834.02 \text{ g/mol}$

$a = 10.5310(5) \text{ \AA}$

$c = 22.2000(10) \text{ \AA}$

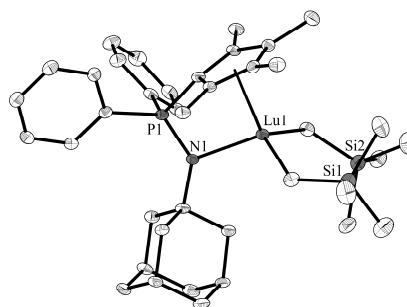
$\beta = 99.706(4)^\circ$

$V = 4131.5(3) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-2T

$\mu = 2.514 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, farblos



$0.40 \times 0.20 \times 0.11 \text{ mm}^3$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$\theta = -13 \rightarrow 13$

26809 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0752$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -22 \rightarrow 22$

8705 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.8\%$

$T_{\text{min}} = 0.4305$

$\theta = 1.47 \rightarrow 26.77^\circ$

$l = -28 \rightarrow 28$

5873 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.5545$

Verfeinerung

8705 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0385$

$\text{GoodF}(F^2) = 0.853$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0884$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.443 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

441 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -2.204 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 fehlgeordneten Molekülen Pentan pro asymmetrische Einheit. Diese wurden unter Hilfestellung von M. ELFFERDING mit einem Besetzungsverhältnis von 51:49 verfeinert.

10.3.7 $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{NAd}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$ (11)

Bezeichnung: KH182

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{41.5} \text{H}_{61} \text{N} \text{P} \text{Si}_2 \text{Y}$

monoklin, $P 2_1/n$

$b = 17.9463(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

$Z = 4$

$D_{\text{calc}} = 1.197 \text{ Mg/m}^3$

$F(000) = 1596$

$M = 749.97 \text{ g/mol}$

$a = 10.5417(6) \text{ \AA}$

$c = 22.3088(12) \text{ \AA}$

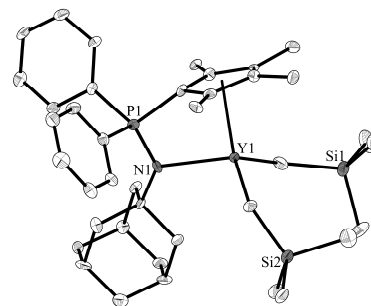
$\beta = 99.688(4)^\circ$

$V = 4160.3(4) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-2T

$\mu = 1.525 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, farblos



$0.45 \times 0.24 \times 0.07 \text{ mm}^3$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$\theta = -13 \rightarrow 13$

23508 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.1134$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -20 \rightarrow 22$

8773 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.6\%$

$T_{\text{min}} = 0.5469$

$\theta = 1.46 \rightarrow 26.81^\circ$

$l = -28 \rightarrow 28$

4990 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9007$

Verfeinerung

8773 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1156$

$\text{GoodF}(F^2) = 1.144$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.2837$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.781 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

441 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.214 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 fehlgeordneten Molekülen Pentan pro asymmetrische Einheit. Diese wurden unter Hilfestellung von L. H. FINGER mit einem Besetzungsverhältnis von 57:43 verfeinert.

10.3.8 [$\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\} \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ (16)

CCDC-Nr.: 817340

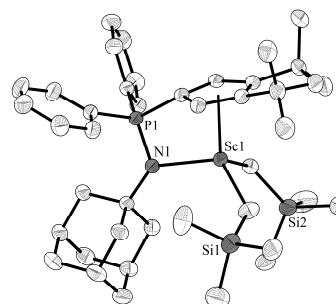
Bezeichnung: KH158

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY, M.

ELFFERDING, K. HARMS

Kristalldaten $\text{C}_{47}\text{H}_{75}\text{N}\text{P}\text{ScSi}_2$ triklin, $P\bar{1}$ $a = 12.4919(7)\text{ \AA}$ $b = 12.4919(7)\text{ \AA}$ $\alpha = 82.808(4)^\circ$ $V = 2389.1(2)\text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.093\text{ Mg/m}^3$

prismatisch, farblos

 $M = 786.19\text{ g/mol}$ $a = 12.2478(7)\text{ \AA}$ $c = 15.8094(8)\text{ \AA}$ $\beta = 87.696(4)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.268\text{ mm}^{-1}$ $0.51 \times 0.28 \times 0.15\text{ mm}^3$  $\gamma = 84.852(4)^\circ$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $F(000) = 856$ **Datensammlung** $T = 100(2)\text{ K}$ $h = -15 \rightarrow 15$

37064 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.089$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ $k = -15 \rightarrow 15$

10096 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$ $T_{\text{min}} = 0.681$ $\theta = 1.30 \rightarrow 26.77^\circ$ $l = -19 \rightarrow 19$ 6127 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 1.309$ **Verfeinerung**

10096 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0464$ $\text{Goof}(F^2) = 0.820$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.1252$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.565\text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

479 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.406\text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ **Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Pentan pro asymmetrische Einheit.10.3.9 [$\{\text{Cp}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})\}$ (26)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: Z. Jian, A. R. Petrov, N. K. Hangaly, S. Li, K. A. Rufanov, K. Harms, W. Rong, Z. Mou, J. Sundermeyer, D. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 4267-4282, DOI: 10.1021/om300263p, CCDC-Nr.: 872989.

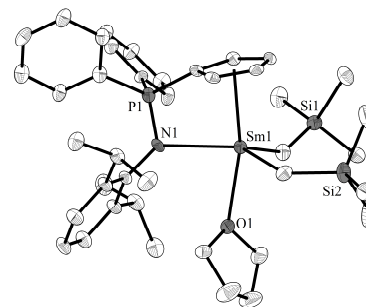
Bezeichnung: 2d, KH142

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY, M.

ELFFERDING, K. HARMS

Kristalldaten $\text{C}_{41}\text{H}_{61}\text{N}\text{O}\text{P}\text{Si}_2\text{Sm}$ $a = 10.4379(8)\text{ \AA}$ $\alpha = 102.768(7)^\circ$ $V = 2063.1(3)\text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.322\text{ Mg/m}^3$

plättchenförmig, gelb

 $M = 821.41\text{ g/mol}$ $b = 11.3382(10)\text{ \AA}$ $\beta = 103.164(6)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.550\text{ mm}^{-1}$ $0.24 \times 0.20 \times 0.04\text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 18.9312(15)\text{ \AA}$ $\gamma = 100.469(7)^\circ$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $F(000) = 854$ **Datensammlung** $T = 100(2)\text{ K}$ $h = -12 \rightarrow 12$

17237 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1117$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$ $k = -13 \rightarrow 12$

7674 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.4\%$ $T_{\text{min}} = 0.7327$ $\theta = 1.93 \rightarrow 25.55^\circ$ $l = -22 \rightarrow 21$ 4068 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8801$ **Verfeinerung**

7674 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0480$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.0973$

434 Parameter

$$G_{00}F(F^2) = 0.712$$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.086 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -2.109 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

10.3.10 $\{[\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}]\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-OMe})\}_2$ (20b)

Bezeichnung: KH26

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{39} \text{H}_{55} \text{N} \text{O} \text{P} \text{Si} \text{Sm}$

triklin, $P \bar{1}$

$b = 13.1150(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 77.488(5)^\circ$

$\gamma = 67.167(4)^\circ$

$Z = 2$

$D_{\text{calc}} = 1.112 \text{ Mg/m}^3$

$F(000) = 790$

$M = 763.25 \text{ g/mol}$

$a = 12.8446(7) \text{ \AA}$

$c = 15.0964(5) \text{ \AA}$

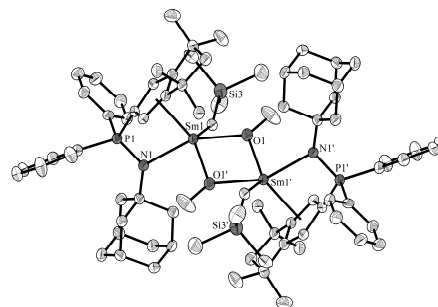
$\beta = 80.585(4)^\circ$

$V = 2279.2(2) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

$\mu = 1.374 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, gelb



0.20 x 0.10 x 0.06 mm³

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$b = -15 \rightarrow 15$

20455 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0757$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -16 \rightarrow 16$

8979 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.7\%$

$T_{\text{min}} = 0.7707$

$\theta = 1.39 \rightarrow 26.05^\circ$

$l = -18 \rightarrow 18$

5111 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9221$

Verfeinerung

8979 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0439$

$G_{00}F(F^2) = 0.735$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0877$

$\Delta\rho_{\max} = 1.356 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

405 Parameter

$\Delta\rho_{\min} = -1.095 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die Kristalllösung und Verfeinerung erfolgte unter Hilfestellung von M. ELFFERDING. Ein fehlgeordnetes freies Et₂O-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

10.3.11 $\{[\text{Cp}^{\text{TM}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}]\text{Pr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu^2\text{-OMe})\}_2$ (22b)

Bezeichnung: KH77

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{45} \text{H}_{69} \text{N} \text{O} \text{P} \text{Pr} \text{Si}$

triklin, $P \bar{1}$

$b = 14.3730(7) \text{ \AA}$

$\alpha = 89.610(4)^\circ$

$\gamma = 87.317(4)^\circ$

$Z = 2$

2T

$D_{\text{calc}} = 1.200 \text{ Mg/m}^3$

$F(000) = 884$

$M = 839.98 \text{ g/mol}$

$a = 10.7223(5) \text{ \AA}$

$c = 15.1166(7) \text{ \AA}$

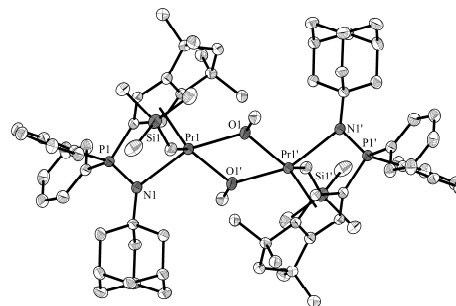
$\beta = 86.995(4)^\circ$

$V = 2323.87(19) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-

$\mu = 1.139 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, hellgrün



0.24 x 0.21 x 0.18 mm³

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$b = -13 \rightarrow 13$

25589 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0714$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -18 \rightarrow 18$

9775 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.3\%$

$T_{\text{min}} = 0.7717$

$\theta = 4.64 \rightarrow 26.73^\circ$

$l = -18 \rightarrow 19$

3054 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.8213$

Verfeinerung

9775 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0563$

$G_{00}F(F^2) = 1.040$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.1632$

$\Delta\rho_{\max} = 2.853 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

461 Parameter

$\Delta\rho_{\min} = -1.948 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.12 [$\{\text{NPN}\}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (30)

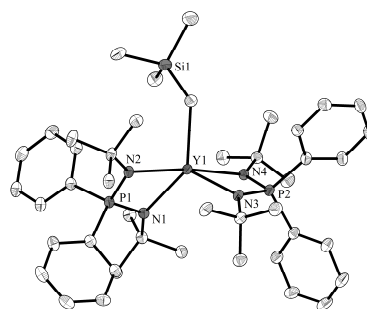
Bezeichnung: KH103

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{P}_2\text{SiY}$
 monoklin, $P 2_1/n$
 $b = 10.7054(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $D_{\text{calc}} = 1.224 \text{ Mg/m}^3$
 $F(000) = 1768$

$M = 830.96 \text{ g/mol}$
 $a = 18.4804(6) \text{ \AA}$
 $c = 22.8125(8) \text{ \AA}$
 $\beta = 92.651(3)^\circ$
 $V = 4508.4(2) \text{ \AA}^3$
 Diffraktometertyp IPDS-2T
 $\mu = 1.425 \text{ mm}^{-1}$
 plättchenförmig, farblos

 $0.39 \times 0.08 \times 0.05 \text{ mm}^3$ **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -23 \rightarrow 23$
 24581 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0679$
 Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
 $k = -13 \rightarrow 12$
 9447 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 98.7\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6065$

$\theta = 4.66 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -28 \rightarrow 25$
 6448 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

 $T_{\text{max}} = 0.9322$ **Verfeinerung**

9447 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0483$
 $\text{Goodness of fit} = 0.936$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I) = 0.0976$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.479 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

484 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.652 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 10.3.13 [$\{\text{NPN}\}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (31)

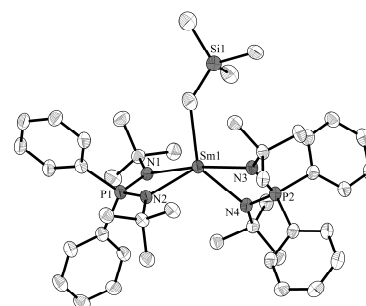
Bezeichnung: KH110

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{P}_2\text{SiSm}$
 monoklin, $P 2_1/n$
 $b = 10.6977(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $D_{\text{calc}} = 1.301 \text{ Mg/m}^3$
 $F(000) = 1860$

$M = 892.40 \text{ g/mol}$
 $a = 18.4815(7) \text{ \AA}$
 $c = 23.0704(9) \text{ \AA}$
 $\beta = 92.641(3)^\circ$
 $V = 4556.4(3) \text{ \AA}^3$
 Diffraktometertyp IPDS-II
 $\mu = 1.418 \text{ mm}^{-1}$
 plättchenförmig, gelb

 $0.45 \times 0.16 \times 0.03 \text{ mm}^3$ **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -23 \rightarrow 23$
 31218 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0702$
 Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -13 \rightarrow 13$
 9656 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.5678$

$\theta = 1.44 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -28 \rightarrow 29$
 6448 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

 $T_{\text{max}} = 0.9587$ **Verfeinerung**

9656 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0362$
 $\text{Goodness of fit} = 0.761$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I) = 0.0746$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.618 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

484 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.844 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.14 [$\{\text{NPN}\}_2\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$] (32)

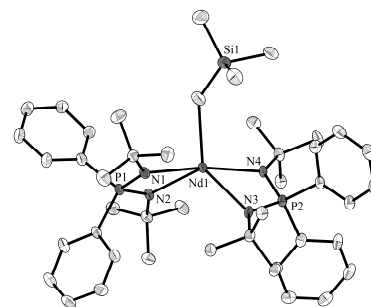
Bezeichnung: KH118

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{NdP}_2\text{Si}$
 monoklin, $P 2_1/n$
 $b = 10.7302(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $D_{\text{calc}} = 1.281 \text{ Mg/m}^3$
 $F(000) = 1852$

$M = 886.29 \text{ g/mol}$
 $a = 18.4969(14) \text{ \AA}$
 $c = 23.1856(16) \text{ \AA}$
 $\beta = 92.751(6)^\circ$
 $V = 4596.5(5) \text{ \AA}^3$
 Diffraktometertyp IPDS-2T
 $\mu = 1.258 \text{ mm}^{-1}$
 plättchenförmig, blau

 $0.13 \times 0.09 \times 0.08 \text{ mm}^3$ **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -21 \rightarrow 21$
 14843 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0476$
 Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -12 \rightarrow 10$
 7138 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 88.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.8535$

$\theta = 1.44 \rightarrow 25.00^\circ$
 $l = -27 \rightarrow 22$
 6448 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

 $T_{\text{max}} = 0.9061$ **Verfeinerung**

7138 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0340$
 $\text{Goodness of fit} = 0.960$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I) = 0.0856$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.812 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

484 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.850 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 10.3.15 [$\{\text{Cp}^{\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}}\}\text{Sc}(\text{Ph})_2$] (34)

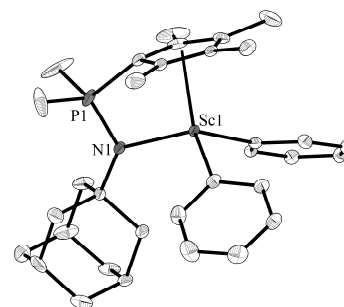
Bezeichnung: PR10

Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten

$\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{N P Sc}$
 monoklin, $P 2_1/n$
 $b = 15.9758(6) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $D_{\text{calc}} = 1.1949 \text{ Mg/m}^3$
 $F(000) = 1136$

$M = 529.61 \text{ g/mol}$
 $a = 10.2915(3) \text{ \AA}$
 $c = 18.0885(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 98.170(3)^\circ$
 $V = 2943.84(17) \text{ \AA}^3$
 Diffraktometertyp IPDS-2T
 $\mu = 0.326 \text{ mm}^{-1}$
 quadratisch, farblos

 $0.20 \times 0.24 \times 0.14 \text{ mm}^3$ **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -13 \rightarrow 13$
 22040 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.041$
 Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -19 \rightarrow 20$
 6210 unabhängige Reflexe

$\theta = 1.7 \rightarrow 26.8^\circ$
 $l = -22 \rightarrow 22$
 4516 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

Verfeinerung

6210 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.039$
 $\text{Goodness of fit} = 0.989$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I) = 0.095$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.449 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

331 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.763 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.16 $\{[\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}]\text{Lu}(\text{Ph})_2\} \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8$ (35)

Bezeichnung: PR12

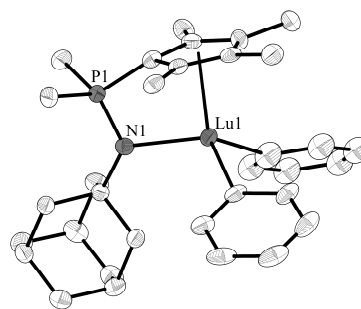
Strukturlösung und -verfeinerung: L. H. FINGER

Kristalldaten $\text{C}_{43.5} \text{H}_{55} \text{Lu} \text{N} \text{P}$ monoklin, $P 2_1/n$ $b = 15.1613(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $Z = 4$ $D_{\text{calc}} = 1.415 \text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 1636$ $M = 797.82 \text{ g/mol}$ $a = 14.7819(7) \text{ \AA}$ $c = 17.1563(7) \text{ \AA}$ $\beta = 103.006(3)^\circ$ $V = 3746.3(3) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $\mu = 2.708 \text{ mm}^{-1}$

quadratisch, farblos

 $0.37 \times 0.22 \times 0.14 \text{ mm}^3$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $\theta = -18 \rightarrow 18$

14843 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0667$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -19 \rightarrow 16$

7881 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.5\%$ $T_{\text{min}} = 0.4340$ $\theta = 1.65 \rightarrow 26.74^\circ$ $l = -17 \rightarrow 21$ 4166 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.7030$ **Verfeinerung**

7881 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0357$ $\text{Goof}(F^2) = 0.692$

87 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.0709$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.124 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

423 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.334 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit 1.5 fehlgeordnete Molekülen Toluol pro asymmetrische Einheit. Diese wurden mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 und 51:49 verfeinert. Eine Lutetiumgebundene Phenylgruppe ist fehlgeordnet und wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 54:46 verfeinert.

10.3.17 $[\text{Li}(\text{OEt}_2)\{(\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}})\text{YPh}\}_2(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-O})]$ (36b)

Bezeichnung: PR07K

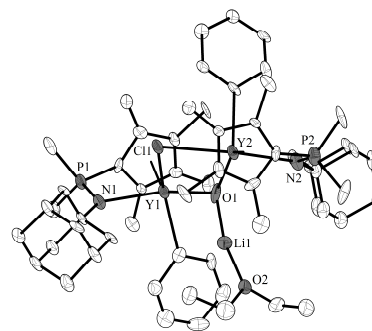
Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten $\text{C}_{62} \text{H}_{96} \text{Cl} \text{Li} \text{N}_2 \text{O}_3 \text{P}_2 \text{Y}_2$ triklin, $P \bar{1}$ $b = 14.1201(20) \text{ \AA}$ $\alpha = 88.458(12)^\circ$ $\gamma = 84.440(10)^\circ$ $Z = 2$ $D_{\text{calc}} = 1.293 \text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 1268$ $M = 1199.56 \text{ g/mol}$ $a = 11.8425(13) \text{ \AA}$ $c = 19.1519(27) \text{ \AA}$ $\beta = 75.177(10)^\circ$ $V = 3081.2 \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $\mu = 2.013 \text{ mm}^{-1}$

prismatisch, farblos

 $0.32 \times 0.21 \times 0.14 \text{ mm}^3$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $\theta = -13 \rightarrow 14$

24679 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.2673$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -17 \rightarrow 17$

12525 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 96.2\%$ $T_{\text{min}} = 0.5652$ $\theta = 1.45 \rightarrow 26.84^\circ$ $l = -24 \rightarrow 23$ 4166 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.7659$ **Verfeinerung**

12525 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0825$ $\text{Goof}(F^2) = 0.668$

78 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.2243$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.327 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

674 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.919 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.18 [$\{\text{NPN}\}\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$] (46)

Bezeichnung: KH121

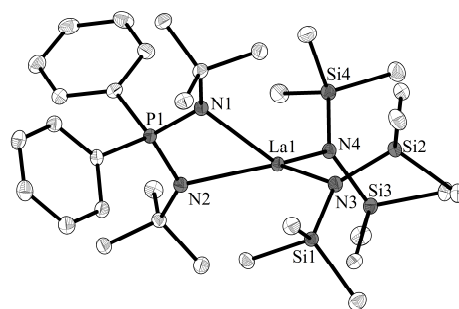
Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{LaN}_4\text{P Si}_4$ triklin, $P\bar{1}$ $b = 15.1204(4)\text{ \AA}$ $\alpha = 83.440(2)^\circ$ $\gamma = 89.746(2)^\circ$ $Z = 2$ $D_{\text{calc}} = 1.270\text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 824$ $M = 787.11\text{ g/mol}$ $a = 8.8645(3)\text{ \AA}$ $c = 15.6552(5)\text{ \AA}$ $\beta = 80.974(2)^\circ$ $V = 2058.60(11)\text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $\mu = 1.218\text{ mm}^{-1}$

prismatisch, farblos

 $0.42 \times 0.22 \times 0.14\text{ mm}^3$ **Datensammlung** $T = 100(2)\text{ K}$ $\theta = -11 \rightarrow 11$

29466 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0431$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ $k = -19 \rightarrow 19$

8700 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$ $T_{\text{min}} = 0.6287$ $\theta = 1.33 \rightarrow 26.73^\circ$ $l = -19 \rightarrow 19$ 4166 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8480$ **Verfeinerung**

8700 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0229$ $\text{Goodness of fit} (F^2) = 0.978$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.0562$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.595\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

408 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.855\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 10.3.19 [$\{\text{Cp}^*\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{N}i\text{Pr}_2)$] (55)

Bezeichnung: s32

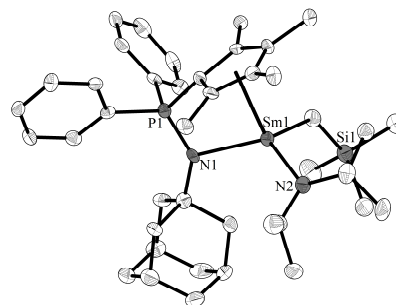
Strukturlösung und -verfeinerung: M. ELFFERDING

Kristalldaten $\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P Si Sm}$ monoklin, $P2_1/c$ $b = 18.7756(9)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $Z = 4$ $D_{\text{calc}} = 1.329\text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 1652$ $M = 792.34\text{ g/mol}$ $a = 10.4659(9)\text{ \AA}$ $c = 20.7901(14)\text{ \AA}$ $\beta = 104.166(6)^\circ$ $V = 3961.1(5)\text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $\mu = 1.582\text{ mm}^{-1}$

prismatisch, beige

 $0.10 \times 0.06 \times 0.03\text{ mm}^3$ **Datensammlung** $T = 100(2)\text{ K}$ $\theta = -13 \rightarrow 12$

25882 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.2104$

keine Absorptionskorrektur

 $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$ $k = -23 \rightarrow 23$

8401 unabhängige Reflexe

 $C(26.77^\circ) = 99.3\%$ $\theta = 1.48 \rightarrow 26.77^\circ$ $l = -26 \rightarrow 26$ 3054 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ **Verfeinerung**

8401 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0564$ $\text{Goodness of fit} (F^2) = 0.677$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.1153$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.500\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

426 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.979\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Eine siliciumgebundene Methylgruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (54:46). Die Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur führte nicht zur Verbesserung des R-Wertes.

10.3.20 [$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}\{(\text{iPrN})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_{14}$ (57)

Bezeichnung: KH147

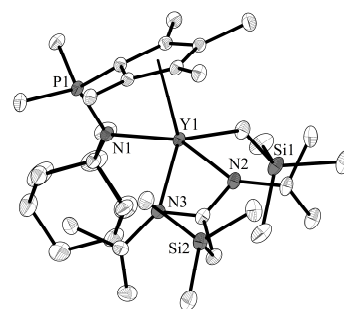
Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten $\text{C}_{39.5} \text{H}_{71.5} \text{N}_3 \text{P Si}_2 \text{Y}$ triklin, $P \bar{1}$ $b = 11.9316(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 98.541(2)^\circ$ $\gamma = 108.553(2)^\circ$ $Z = 2$ $D_{\text{calc}} = 1.190 \text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 823$ $M = 764.56 \text{ g/mol}$ $a = 11.9098(4) \text{ \AA}$ $c = 16.2222(5) \text{ \AA}$ $\beta = 95.908(2)^\circ$ $V = 2133.27(11) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-2T

 $\mu = 1.490 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, farblos

 $0.37 \times 0.34 \times 0.11 \text{ mm}^3$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -14 \rightarrow 15$

31782 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0617$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -15 \rightarrow 14$

8972 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.3\%$ $T_{\text{min}} = 0.6087$ $\theta = 4.78 \rightarrow 26.78^\circ$ $l = -20 \rightarrow 20$ 7544 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8533$ **Verfeinerung**

8972 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0380$ $\text{Goodness of Fit} = 1.018$

14 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.0965$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.472 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

441 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.814 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 fehlgeordnetes Molekül Methylcyclohexan pro asymmetrische Einheit. Diese wurden unter Hilfestellung von M. ELFFERDING mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 verfeinert.

10.3.21 [$\text{Cp}^{\#}\text{P}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Ad}}\}\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$ (59)

Bezeichnung: KH149

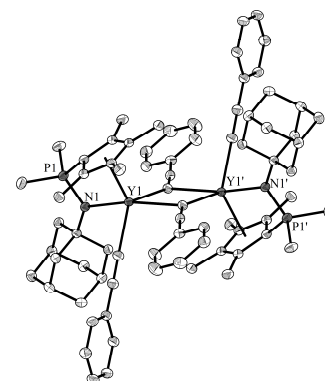
Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten $\text{C}_{37} \text{H}_{43} \text{N P Y}$ triklin, $P \bar{1}$ $b = 12.8343(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 114.578(2)^\circ$ $\gamma = 115.232(2)^\circ$ $Z = 2$ $D_{\text{calc}} = 1.323 \text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 652$ $0.35 \times 0.13 \times 0.07 \text{ mm}^3$ $M = 621.60 \text{ g/mol}$ $a = 11.4092(4) \text{ \AA}$ $c = 13.3281(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90.989(3)^\circ$ $V = 1559.91(9) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-2T

 $\mu = 1.947 \text{ mm}^{-1}$

prismatisch, farblos

**Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -14 \rightarrow 14$

22805 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0451$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -16 \rightarrow 16$

6577 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.4\%$ $T_{\text{min}} = 0.5490$ $\theta = 4.61 \rightarrow 26.73^\circ$ $l = -16 \rightarrow 16$ 4166 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8758$ **Verfeinerung**

6577 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0341$ $\text{Goodness of Fit} = 1.027$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.0836$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.354 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

367 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.855 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

10.3.22 $[\{\text{NPN}\}_2\text{YCO}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}]_2$ (63)

Bezeichnung: fzy1

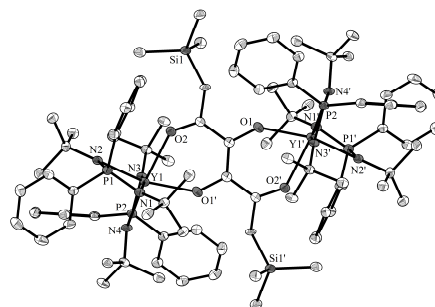
Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten $\text{C}_{36,67} \text{H}_{49,33} \text{N}_{2,67} \text{O}_{1,33} \text{P}_{1,33} \text{Si}_{0,67} \text{Y}_{0,67}$ triklin, $P \bar{1}$ $b = 14.0137(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.594(5)^\circ$ $\gamma = 96.357(5)^\circ$ $Z = 3$ $D_{\text{calc}} = 1.240 \text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 1062$ $M = 668.08 \text{ g/mol}$ $a = 13.7841(8) \text{ \AA}$ $c = 15.2458(9) \text{ \AA}$ $\beta = 112.873(4)^\circ$ $V = 2684.2(3) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $\mu = 1.211 \text{ mm}^{-1}$

quadratisch, rot

 $0.17 \times 0.16 \times 0.07 \text{ mm}^3$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -16 \rightarrow 16$

20987 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0809$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -16 \rightarrow 16$

9474 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$ $T_{\text{min}} = 0.6922$ $\theta = 1.46 \rightarrow 25.02^\circ$ $l = -18 \rightarrow 18$ 5417 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8885$ **Verfeinerung**

9474 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0407$ $\text{Goodness of fit } (F^2) = 0.729$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.0816$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.676 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

601 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.717 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 10.3.23 $[\{\text{NPN}\}\text{Sc}(\mu^2\text{-Cl})\}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^3\text{-Cl})] \cdot 3 \text{ C}_6\text{D}_6$ (64b)

Bezeichnung: KH106

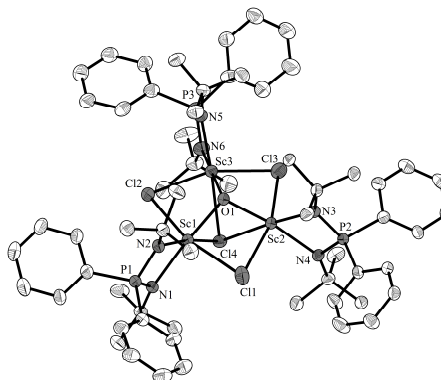
Strukturlösung und -verfeinerung: N. K. HANGALY

Kristalldaten $\text{C}_{78} \text{H}_{102} \text{Cl}_4 \text{N}_6 \text{O} \text{P}_3 \text{Sc}_3$ triklin, $P \bar{1}$ $b = 14.0230(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.619(3)^\circ$ $\gamma = 70.044(3)^\circ$ $Z = 2$ $D_{\text{calc}} = 1.235 \text{ Mg/m}^3$ $F(000) = 1592$ $0.32 \times 0.20 \times 0.16 \text{ mm}^3$ $M = 1509.25 \text{ g/mol}$ $a = 12.8438(4) \text{ \AA}$ $c = 24.5137(8) \text{ \AA}$ $\beta = 79.875(3)^\circ$ $V = 4060.0(2) \text{ \AA}^3$

Diffraktometertyp IPDS-II

 $\mu = 0.479 \text{ mm}^{-1}$

plättchenförmig, farblos

**Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -16 \rightarrow 15$

59927 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0688$

Absorptionskorrektur Multiscan (PLATON)

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -17 \rightarrow 17$

17184 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$ $T_{\text{min}} = 0.8617$ $\theta = 1.55 \rightarrow 26.73^\circ$ $l = -30 \rightarrow 30$ 8774 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.9272$ **Verfeinerung**

17184 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0715$ $\text{Goodness of fit } (F^2) = 0.844$

7 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I) = 0.1937$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.298 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

773 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.116 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ **Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit drei Molekülen Benzol pro asymmetrische Einheit.

10.4 Literaturverzeichnis

- (1) R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect A* **1995**, *51*, 33–38.
- (2) a) A. Altomare, M. C. Burla, G. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435; b) A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343–350.
- (3) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- (4) B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, S. Marchesini, H. N. Chapman, H. He, M. R. Howells, J. S. Wu, U. Weierstall, J. C. H. Spence, *Acta Cryst.* **2004**, *A60*, 331–338.
- (5) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381–388.
- (6) W. T. Robinson, G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing 4. Techniques and New Technologies*, **1988**, International Union of Crystallography, Oxford Univ. Press, 366–377.
- (7) SHELXS-97, *A program for automatic structure solution of crystal structures*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- (8) a) WinGX - Ver. 1.70.01, *An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- (9) a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122; b) SHELXL-97, *Program for Structure Refinement*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- (10) a) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, The Netherlands, **2011**; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Section A* **1990**, *A46*, C34.
- (11) C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. v. d. Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466–470.
- (12) K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.